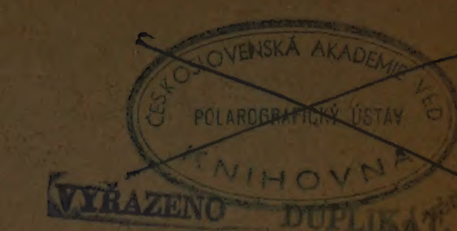
Tome 50 Nos 7-8 Juillet-Août 1953
Revue mensuelle



JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

Fondé par Philippe A. GUYE
Directeur : René Audubert
Rédacteur en chef : Georges Kersaint

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle
tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique
de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

I. - PRINCIPES GÉNÉRAUX ET CONDENSATION.

II. - PHÉNOMÈNES CRITIQUES.

III. - ÉQUILIBRE DES PHASES DANS LES SOLUTIONS.

IV. - SOLUTIONS DE POLYMÈRES ET COLLOIDES.

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. RUSHBROOKE (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. DOMB (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme MATHOT-SAROLEA (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. FOURNET (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages $Au-Cu_3$.

E. W. MONTROLL (University of Maryland), T. H. BERLIN et T. W. HART (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. LONGUET-HIGGINS (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. FRÖHLICH (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. TIMMERMANS (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. TRAPPENIERS (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. WYNNE-JONES et A. R. ANDERSON (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. NAGAMIYA (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. PARIS et B. COCHET-MUCHY (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. JAFFRAY (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. BAUER (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. FREYMANN (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. AGUEEV (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. KORNILOV (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibre en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. NEEL (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. MICHEL (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. TROMBE et M. FOEX (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. ESTERMANN et S. A. FRIEDBERG (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. MICHELS et P. VAN MEURS (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. FORRER (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. SIMON (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. BORN (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. DOMB (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. BORELIUS (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin) .... Sur la théorie de la fusion des métaux.

G. Sutra (Paris) .... Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast) .... Le mécanisme de fusion du phénanthrène.

L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford). La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane sol à leur point de fusion.

M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris) .... Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan) .... Transitions du second ordre dans les hauts polymères.

Mme Winter (Paris) .... Formation et nature de l'état vitreux.

F. Horst-Muller (Marburg) .... L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».

N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge) .... Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.

R. O. Davies (London) .... Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou) .... De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris) .... Les phases superficielles et leurs transitions.

L. Saraga et I. Prigogine (Paris) .... Stabilité et démixtion des solutions superficielles.

J. Guastalla (Paris) .... Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libre liquides et aux interfaces solide-solution.

J. Glazer (Cambridge) .... Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans le couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.

M. Joly (Paris) .... Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans le couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1952-1953

Président	M. A. Dognon
Vice-Président	M. P. Laffitte
Secrétaire Général	M. G. Emschwiller
Secrétaire Adjoint	M. A. Saint Maxen
Trésorier	M. M. Chatelet

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. Allard, J. Chedin, P. Girard, M. Magat, C. Sadron

MM. M. Bonnemay, G. Champetier, J. Frejacques, M. Letort, B. Pullman

Mme A. Dobry-Duclaux

MM. R. Arditti, D. Dervichian, A. Landucci, M. Prettre

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. Darzens, M. de Broglie, A. Mayer, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, P. Jolibois, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, H. Copaux.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

LE DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE

se tiendra à St Hilda College, Oxford, du 26 au 31 juillet 1953.

Le programme comprend un certain nombre de conférences (sur invitation), des exposés et une discussion sur l'Organisation Internationale de la Rhéologie.

Les personnes désireuses de participer au Congrès sont priées de se mettre aussitôt que possible en rapport avec le secrétaire général :

Prof. Dr. G. W. Scott-Blair
The University, Reading (Angleterre).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5\. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1\. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2\. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3\. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4\. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ...... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V^e)**

ENSEIGNEMENT DE RECHERCHE

destiné aux

UTILISATEURS DE RADIOÉLÉMENTS (ARTIFICIELS ET NATURELS)

Organisé par

Le Centre National de la Recherche Scientifique

avec le concours

du Commissariat à l'Energie Atomique
et de l'Institut National d'Hygiène

1953

L'emploi des radioéléments actuellement en constant développement a permis d'aborder et souvent de résoudre des problèmes dans les domaines les plus variés : biologie, physiologie, médecine, chimie, chimie-physique. Le champ des applications industrielles des isotopes, en particulier, s'est depuis quelques années, considérablement étendu : les industries les plus diverses (métallurgie, glacerie, industrie du pétrole, textiles, industries chimiques, etc.) tant en France qu'à l'étranger, ont pu bénéficier d'importants résultats acquis grâce à l'emploi des radioéléments artificiels ; aussi, le nombre des utilisateurs est-il en progression régulière. Mais l'emploi des radioéléments fait appel à un ensemble de connaissances et de techniques particulières et exige un certain nombre de précautions qui ne faisaient pas encore l'objet d'un enseignement unifié.

L'enseignement de recherches tel qu'il est organisé depuis 1950, conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Institut National d'Hygiène, s'adresse à des chercheurs tant de laboratoires universitaires ou d'organismes d'Etat que de laboratoires industriels ; il comporte un cycle de conférences et de travaux pratiques qui sont faits à l'Institut du Radium et à la Faculté de Pharmacie de Paris. Il comprend deux sections :

a) Chimie, chimie-physique, applications industrielles diverses.

b) Biologie. Médecine.

Ces deux sections comportent une importante partie commune ; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs inscrits à l'une des sections d'assister aux conférences destinées à ceux de l'autre section.

Il y aura en 1953 deux sessions :

Première session : 27 mai - 3 Juillet.

Deuxième session : 23 octobre - 30 novembre.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité à 24. Toutefois, quelques places sont réservées à des auditeurs libres, qui ne participent pas aux séances de travaux pratiques.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à M. Grinberg, Laboratoire du Fort de Châtillon à Fontenay-aux-Roses. Les demandes d'admission devront comporter tout renseignement susceptible de faciliter le choix de la Commission qui décide de l'admission ; toute demande émanant d'un chercheur du C. N. R. S. ou d'un laboratoire soit universitaire, soit d'un organisme d'Etat devra être présentée par le Directeur du Service dont il dépend.

Les droits d'inscription s'élèvent à 25.000 francs ; mais l'exonération peut éventuellement être accordée aux candidats qui en feront la demande. Cette exonération est automatique pour les universitaires et les chercheurs du C. N. R. S. ou d'organismes d'Etat.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	Etranger
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	Etranger
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 10 décembre 1952

P. ALEXANDER et M. FOX. — **Polymérisations et dépolymérisations par les rayons X. Effets de protection.**

L'acide polyméthacrylique en solution aqueuse est dégradé par les rayons X ; une étude détaillée du mécanisme montre que le radical responsable est HO_2 et que CH et H sont sans effet. Une centaine de substances ont été essayées comme agents de protection dans ce système et les résultats obtenus sont tout à fait parallèles à ceux de BACQ sur la protection des souris. Ce parallélisme n'a pas été retrouvé quand ces substances ont été examinées comme inhibiteurs de la polymérisation de l'acide méthacrylique induite par les rayons X, effet dû aux radicaux OH. La réaction chimique et les conséquences biologiques seront discutées, ainsi que des expériences préliminaires relatives aux effets de protection dans le cas de la dépolymérisation par les ultrasons.

Le texte de cette conférence paraîtra au *Journal de Chimie Physique.*

Séance du 14 janvier 1953

Guy EMSCHWILLER. — **Cinétique de la dissociation de l'ion ferrocyanhydrique en solution aqueuse.**

L'ion ferrocyanhydrique subit en solution aqueuse une dissociation spontanée en ion cyané et ion complexe pentacyané ; elle peut être suivie quantitativement si l'on réussit à éviter toute réaction antagoniste en captant l'un des produits de la dissociation, les ions cyanés par les ions hydrogène à l'état de gaz cyanhydrique, les ions pentacyanés à l'état de complexe avec le nitrosobenzène. Les constantes de vitesse et durées de vie moyenne ont été déterminées ; l'énergie d'activation est de 30.800 calories environ.

Un mémoire sera publié dans le *Journal de Chimie Physique.*

Séance du 28 janvier 1953

Mmes A. BERNAS et J. GAVORET, Mlle N. IVANOFF, MM. A. CHAPIRO, Ch. COUSIN, I. LANDLER, L. A. WALL et M. MAGAT. — **Recherches sur la chimie des rayonnements ionisants.**

Il est généralement admis que l'action chimique des rayonnements ionisants s'exerce par l'intermédiaire de radicaux libres. Trois questions peuvent se poser immédiatement :

1) le nombre de radicaux produits par unité d'énergie dissipée dans divers milieux ;

2) la nature chimique des fragments formés ;

3) et éventuellement, leurs réactions spécifiques.

Les auteurs ont développé deux méthodes (polymérisation et capture par un radical libre stable) qui permettent de répondre à la première question pour divers types de rayonnements (X, gamma, électrons, neutrons).

L'analyse des produits formés (chromatographie, spectroscopie dans l'infrarouge et l'ultraviolet) fournit dès maintenant certaines indications sur la nature chimique des fragments.

Enfin, certaines informations ont été obtenues sur le comportement chimique particulier des atomes d'halogènes de grande énergie cinétique produits à la suite de capture de neutrons lents.

Des mémoires paraîtront au *Journal de Chimie Physique.*

Séance du 11 février 1953

E. LEWARTOWICZ. — **Sur la surtension dans les systèmes d'oxydo-réduction.**

Ce travail a été entrepris dans le but de vérifier l'application de la théorie de la surtension de R. AUDUBERT aux systèmes d'oxydo-réduction soumis à l'électrolyse.

On expose consécutivement deux aspects différents de cette théorie qui envisage aussi bien la possibilité des échanges électroniques directs que celle de la réduction par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène (ou de l'oxydation par l'oxygène naissant). Selon que l'on admet l'un ou l'autre de ces deux mécanismes, on arrive à des formules qui n'ont ni la même forme, ni le même nombre de variables.

A l'aide d'un appareillage spécialement construit à cet égard, on a étudié consécutivement trois systèmes suivants : 1) fer (ferrique) - fer (ferreux) ; 2) cérium (cérique) - cérium (céreux) et 3) parabenzoquinone - parabenzohydroquinone. Les solutions sont préparées dans SO_4H_2 1 N et les électrodes utilisées sont en platine poli. Pour ces trois systèmes, on a relevé les courbes de surtension en faisant varier l'un des facteurs suivants : 1) vitesse d'agitation ; 2) traitement de l'électrode (électrolytique et chimique) ; 3) composition de la solution ; 4) température.

Les résultats de ces expériences montrent que les trois systèmes donnent lieu à des oxydations et réductions d'un caractère électronique, tout au moins dans le domaine des surtensions étudiées.

Les considérations théoriques relatives à l'interprétation des résultats expérimentaux constituent une autre partie importante de ce travail. Dans le but de calculer les valeurs des coefficients de transfert α et β, on a appliqué consécutivement : 1) la méthode classique examinant la portion rectiligne des courbes de surtension ; 2) une méthode nouvelle de décomposition de l'intensité globale en intensités partielles (en négligeant la diffusion) ; 3) une méthode nouvelle analogue à la précédente, mais tenant compte de la diffusion.

La méthode classique de détermination des coefficients de transfert s'étant avérée inapplicable, on développe une méthode nouvelle de calcul consistant à décomposer l'intensité globale en intensités partielles. L'auteur a d'abord négligé la diffusion,

mais dans ces conditions les valeurs des coefficients de transfert obtenues ne sont pas constantes pour un système oxydo-réducteur donné. C'est seulement à l'aide des formules complètes, tenant compte de la diffusion au voisinage même de l'équilibre, que l'on obtient des résultats tout à fait satisfaisants.

Dans le but de déterminer les énergies d'activation des réactions électrochimiques envisagées, on a appliqué la même méthode de calcul aux courbes relevées en fonction de la température, et on a constaté que la loi d'ARRHÉNIUS ne s'applique pas et que les énergies d'activation varient avec la température. Par ailleurs, ceci est tout à fait normal, lorsqu'on tient compte de l'évolution, en fonction de la température, des propriétés superficielles de l'électrode, due à l'adsorption de poisons catalytiques.

Les valeurs des coefficients de transfert, des énergies d'activation et des constantes cinétiques, ainsi déterminées, varient en fonction des différents facteurs étudiés, en confirmant entièrement les prévisions de la théorie.

Un résultat intéressant auquel amène l'interprétation analytique des courbes de surtension est relatif au mécanisme intime de l'oxydo-réduction dans le cas du système quinone-hydroquinone.

L'auteur constate qu'une meilleure vérification de la théorie a lieu lorsqu'on pose le nombre d'électrons échangés $\nu = 1{,}75$. Il en conclut qu'à côté de la réaction classique se caractérisant par $\nu = 2$, on a affaire à une réaction ne faisant intervenir qu'un seul électron et aboutissant à la formation d'une semi-quinone.

Séance du 25 février 1953

J. D. BERNAL. — **Sur la structure des protéines.**

Le texte de cette très intéressante conférence sera publié ultérieurement.

Séance du 11 mars 1953

Lucien DOLLE. — **L'inflammation électrique des mélanges de vapeurs de naphtalène et d'anhydride phtalique avec l'air.**

Une étude précise de l'inflammation des mélanges avec l'air des vapeurs de composés liquides ou solides à très faible tension de vapeur n'a pas été réalisée jusqu'à présent, à cause des problèmes que pose la manipulation et la conservation de tels combustibles à l'état de vapeur, la mesure précise des concentrations et des pressions. Plusieurs tentatives ont été entreprises dans le but d'obtenir des renseignements indispensables à la lutte contre les accidents dans l'industrie chimique. Il convient de citer plus spécialement les nombreuses mesures effectuées au Bureau of Mines aux U.S.A. Malheureusement, de par les méthodes employées, les résultats manquent de systématique et de précision, et conduisent à confondre une limite d'inflammabilité avec un point éclair.

Nous avons étudié et mis au point un appareil qui nous a permis de réaliser d'une manière très systématique l'étude des limites d'inflammabilité du naphtalène et de l'anhydride phtalique mélangés à l'état de vapeurs à l'air, et la variation de celles-ci en fonction de la pression et de la température, par la méthode statique. La source d'inflammation est un train d'étincelles haute fréquence éclatant entre électrodes de tungstène.

Les concentrations aux limites d'inflammabilité, à la pression atmosphérique et exprimées en grammes de combustible pour 100 grammes d'air sec, sont les suivantes :

Naphtalène-air

T°C	Limite inférieure	Limite supérieure
350	3,2	32,3
300	3,4	30,2
250	3,7	28,9
200	4,0	27,9
150	4,4	26,8
125	4,7	26,2
100	5,0	—
85	5,4	—
75	—	—

Pour chaque température, nous avons tracé une section isotherme du domaine d'inflammabilité. Aux basses températures, la limite supérieure doit être remplacée par une limite calculée correspondant à la courbe de stabilité des mélanges, déduite à partir de la courbe des tensions de vapeur. A 75° C, il n'y a plus de limites d'inflammabilité à la pression atmosphérique, mais il subsiste un rudiment de section isotherme aux basses pressions. Au-dessus de 125° C, la courbe délimitant le domaine présente une partie rentrante. Ce domaine a été construit à trois dimensions. Nous avons pu retenir expérimentalement une zone de transition entre les flammes bleues et vertes peu éclairantes aux faibles concentrations en combustible, et les flammes jaunes et brillantes au-delà du mélange stoechiométrique. Celle-ci ne semble pas évoluer sensiblement avec la température.

Pour l'anhydride phtalique, nous avons déterminé également les sections isothermes à neuf températures, allant cette fois de 125 à 450° C. Le domaine est considérablement plus étendu et les sections ont une allure parfaitement régulière. La même remarque au sujet des limites aux basses températures s'impose. La zone de transition entre les flammes bleues, vertes et jaunes ne semble encore pas affectée sensiblement par une variation de la température initiale.

Les concentrations aux limites, à la pression atmosphérique, en grammes de combustible pour 100 grammes d'air sec sont :

Anhydride phtalique-air

T°C	Limite inférieure	Limite supérieure
450	4,1	—
400	4,3	57,0
350	4,7	54,0
300	5,3	51,0
250	6,2	46,0
200	7,2	40,0
175	7,8	—
150	8,8	—
125	—	—

Nous observons que la limite inférieure se déplace vers les plus faibles, la limite supérieure vers les plus fortes concentrations en combustible quand la température initiale augmente.

Ces résultats confirment de façon très satisfaisante la nouvelle théorie des limites d'inflammabilité du Professeur BECHERT. Si la combustion se produit dans l'air, la vitesse limite de propagation de la flamme, à la limite inférieure sera pratiquement déterminée par les propriétés thermiques de ce dernier, car il se trouve en très gros excès dans le mélange. Elle doit donc être

approximativement la même pour tous les hydrocarbures. A cette vitesse limite correspond une limite bien nette de la concentration en combustible et qui doit, elle aussi, être à peu près la même pour tous les hydrocarbures, exprimée en fonction de la concentration stoechiométrique σ_s :

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_s} \approx 0{,}5$$

La concentration à la limite inférieure $\sigma_1 \approx 0{,}5\ \sigma_s$.

Nous pouvons représenter $\varepsilon_1 = f(T^o{}_1)$. Cette courbe rend quantitativement le déplacement de la limite inférieure d'inflammabilité en fonction de la température initiale des gaz.

La théorie de BECHERT permet par ailleurs de calculer approximativement ε_1 à une certaine température, dans des conditions déterminées. Les résultats du calcul sont en accord satisfaisant avec la variation expérimentale. Des résultats similaires s'appliquent à la limite supérieure, mais l'accord n'est que qualitatif, car les propriétés thermiques du mélange combustible diffèrent notablement de celles de l'air.

Séance du 25 mars 1953

Jean SALVINIEN. — **Quelques problèmes théoriques et pratiques de diffusion dans les liquides et les gels.**

En vue d'étudier les variations du coefficient de diffusion D avec la concentration C, Mlle CORDIER, R. MARIGNAN et moi-même avons décidé d'utiliser les indicateurs radioactifs. J. J. MOREAU s'est joint à nous pour cette étude.

L'examen critique des hypothèses fondamentales de la diffusion, et des résultats récents relatifs à la question qui nous intéresse, met en relief la valeur des méthodes optiques lorsqu'il s'agit de solutions assez diluées. Ces méthodes paraissent moins satisfaisantes pour des solutions concentrées. Il est alors avantageux d'opérer sans gradient de concentration globale, c'est-à-dire en milieu homogène.

Le calcul statistique a précisément permis à J. J. MOREAU de démontrer la loi de FICK à partir des deux seules hypothèses suivantes :

1) les particules diffusantes sont animées de mouvements justiciables du calcul des probabilités ;

2) leurs conditions de déplacement sont statistiquement isotropes.

Ces deux hypothèses n'*entraînent pas la nullité des interactions particulaires* en dehors des chocs. Mais la seconde implique l'*homogénéité* des solutions concentrées.

Le coefficient D de diffusion reste donc *parfaitement défini* pour des solutions concentrées lorsque celles-ci sont homogènes. Seule, la méthode des isotopes radioactifs permet d'opérer dans de telles conditions. Le gradient de concentration qui intervient dans les calculs est celui des particules marquées.

Les premiers résultats obtenus avec la diffusion dans un gel de phosphate disodique marqué par ^{32}P montrent que D est une fonction assez rapidement décroissante de C. Dans un intervalle de concentrations allant de M/10 à M/1.000, il semble que la relation $D = D_0 - A\sqrt{C}$ soit convenablement vérifiée.

La méthode des isotopes radioactifs est extraordinairement sensible, mais elle n'est pas très précise car la fidélité des appareils de mesure n'est pas encore parfaite.

Nous nous proposons d'étudier incessamment la diffusion d'électrolytes forts binaires dans des solutions aqueuses homogènes.

Facultés des Sciences et de Pharmacie
de l'Université de Montpellier.

(Les mesures sont faites au Laboratoire de physique de M. le Doyen CANALS.)

Séance du 22 avril 1953

Commémoration de Victor HENRI.

La vie et l'œuvre de Victor HENRI ont été retracées dans les exposés suivants :

B. ROSEN (Liége) : *La prédissociation.*
J. DUCHESNE (Liége) : *La structure moléculaire.*
M. LETORT (Nancy) : *Cinétique chimique.*
R. WURMSER (Paris) : *Théorie des enzymes.*
E. TERROINE (Paris) : *Souvenir de Victor Henri.*

Séance du 6 mai 1953

John G. KIRKWOOD. — **Les propriétés visco-élastiques des macromolécules.**

La théorie générale des processus irréversibles dans les solutions de macromolécules [1] a été appliquée aux molécules en forme de bâtonnets [2]. Pour tenir compte correctement de l'influence du mouvement brownien sur les propriétés visco-élastiques, il faut noter que le couple de torsion hydro-dynamique est équilibré par le couple de torsion dû à la diffusion rotatoire et déterminé par le gradient de la fonction de distribution spatiale des orientations moléculaires. On obtient ainsi une valeur de la viscosité intrinsèque quatre fois plus grande que la valeur donnée par les théories anciennes, dans lesquelles on supposait que le couple hydro-dynamique s'annule. En outre, on trouve que, sous l'influence d'une onde périodique de cisaillement, la solution possède un module de rigidité qui dépend de la relaxation rotatoire des molécules.

Pour des macromolécules rectilignes composées d'éléments monomères espacés à intervalles égaux de longueur b sur une droite de longueur totale L, la théorie donne pour la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le module de rigidité intrinsèque $[\mu]$ en fonction de la fréquence ω de l'onde de cisaillement :

$$(\eta) = \frac{\pi N L^2 b}{9.000\ M_0 \log \frac{L}{b}} \left\{ 1 + \frac{3}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\}$$

$$(\mu) = \frac{3 N k T}{500\ M} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad (1)$$

$$\tau = \pi \eta_0 L^3 / \left(18\ kT \log \frac{L}{b} \right)$$

où τ est le temps de relaxation rotatoire, η_0 le coefficient de viscosité du solvant, M le poids moléculaire de la macromolécule et M_0 le poids moléculaire de chaque élément monomère.

Les résultats prévus par la théorie sont en accord qualitatif avec les expériences de MASON et BAKER [3].

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. G. KIRKWOOD. — *Rec. trav. chim. des Pays-Bas* (1949), **68**, 649.
(2) J. G. KIRKWOOD et P. AUER. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 281.
(3) MASON, BAKER, MAC SKEMIN et HEISS. — *Phys. Rev.* (1948), **13**, 1074.

Séance du 27 mai 1953

Georges ALLARD. — **Sur l'équation d'état des fluides.**

On sait que l'équation de VAN DER WAALS n'interprète les propriétés des fluides que dans un faible intervalle de température et CLAUSIUS avait déjà indiqué que le terme a variait à peu près comme l'inverse de la température absolue. Reprenant cette idée, BERTHELOT écrit :

$$\left(p + \frac{a}{T v^2}\right)(v - b) = RT$$

qui, en coordonnées réduites, devient :

$$\left(\bar{\omega} + \frac{3}{\theta\varphi^2}\right)(\varphi - 1/3) = \frac{8}{3}\theta$$

et montre, empiriquement, que pour des gaz peu comprimés, il est préférable d'écrire :

$$\left(\bar{\omega} + \frac{16}{3}\cdot\frac{1}{\theta\varphi^2}\right)(\varphi - 1/4) = \frac{32}{9}\theta$$

qui n'est plus valable au point critique.

WOHL propose de substituer à l'équation de BERTHELOT, la suivante :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{TV(v - b)} + \frac{c}{T^2 v^3}$$

et de déterminer les constantes en écrivant que, au point critique, l'équation du 4e degré en v obtenue admet une racine quadruple. Il montre que l'équation obtenue est bien meilleure que l'équation de BERTHELOT. Elle a cependant le grave inconvénient de donner une isotherme critique qui présente un maximum au lieu d'un point d'inflexion.

On remédie aisément à cet inconvénient en ajoutant encore un terme et en écrivant :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{TV(v - b)} + \frac{c}{T^2 v^2 (v - b)} - \frac{d}{T^3 v^4}$$

et en imposant seulement à l'équation du 5e degré d'avoir une racine triple. Il reste alors deux constantes qui permettraient de tenir compte des écarts à la loi des états correspondants. Mais, en représentant par T_0, p_0, v_0 les données critiques, l'expérience montre que le volume au zéro absolu b est très voisin de $\frac{v_0}{4}$ et que l'expression $\frac{RT_0}{p_0 v_0}$ pour une mole, est très voisin de 3,75. En admettant ces deux valeurs, on obtient alors l'équation réduite :

$$\bar{\omega} = \frac{15}{4}\,\frac{\theta}{\varphi - 1/4} - \frac{7}{\theta\varphi(\varphi - 1/4)} + \frac{7}{\theta^2\varphi^2(\varphi - 1/4)} - \frac{4}{\theta^3\varphi^4}$$

Pour un gaz peu comprimé où φ est grand, on a approximativement :

$$\bar{\omega} = 3{,}75\,\frac{\theta}{\varphi - 1/4} - \frac{7}{\theta\varphi^2}$$

alors que l'équation de BERTHELOT corrigée est :

$$\bar{\omega} = 3{,}55\,\frac{\theta}{\varphi - 1/4} - \frac{5{,}33}{\theta\varphi^2}$$

Mais on peut vérifier empiriquement que l'équation complète est encore bonne pour des gaz très comprimés allant jusqu'à la saturation. On remarquera d'abord qu'elle est rigoureuse au point critique ; en se plaçant assez loin de ce point, on obtient, par exemple, pour le fluorobenzène à 460° K où $\theta = 0{,}822$ et $\varphi = 10{,}632$ une valeur de $\bar{\omega} = 0{,}2280$ alors que l'expérience donne 0,2359 (erreur de 3 %). Pour la phase liquide à la même température, on obtient :

$$\omega = 15{,}569 - 95{,}782 + 259{,}735 - 177{,}975 = 1{,}547$$

au lieu de 0,2359. L'accord paraît mauvais, mais il est en réalité très bon si on songe que le nombre 1,547 est obtenu comme différence de deux grands nombres ; et il suffit d'admettre que le volume mesuré est entaché d'une erreur de 0,2 % pour ramener ce nombre à 0,472. Ces chiffres montrent l'importance extrême du terme ajouté pour représenter la phase liquide. Si alors, prenant le problème en sens inverse, on néglige la pression et qu'on cherche à développer le volume réduit du liquide sous la forme :

$$\varphi = \varphi_0 (1 + a\theta + b\theta^2)$$

on obtient:

$$\varphi = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{7}{16}\theta + \frac{35}{128}\theta^2\right)$$

On peut ainsi déterminer le coefficient de dilatation et la masse spécifique des liquides à partir de leurs données critiques. Par exemple pour le benzène, on obtient à 27° C, les valeurs suivantes:

$1{,}3 . 10^{-3}$ au lieu de $1{,}2 . 10^{-3}$ (erreur 8 %)
0,9135 au lieu de 0,884 (erreur 3 %).

On pouvait penser que le procédé pouvait être continué et qu'on devrait considérer les termes ajoutés comme les premiers termes d'une série. On peut, de cette façon, obtenir de nombreuses équations, mais il en est une particulièrement simple ; elle s'exprime par :

$$\bar{\omega}\left(\varphi - \frac{\lambda}{1 + 3\lambda}\right) = \frac{3(1 + 3\lambda + \lambda^2)}{1 + 3\lambda}\theta + \frac{1}{\theta\varphi} - \frac{(1 + \lambda)^3}{\lambda}\,\frac{1}{\theta\varphi + \lambda}$$

où λ est arbitraire. En faisant $\lambda = 0{,}9$ et en ne gardant que les termes en $\frac{1}{\varphi^2}$, on obtient :

$$\bar{\omega} = 3{,}657\,\frac{\theta}{\varphi - \frac{1}{4{,}1}} - \frac{6{,}62}{\theta\varphi^2}$$

très voisine de l'équation de BERTHELOT corrigée, mais il importe de remarquer que cette équation ne représente pas correctement les propriétés du liquide.

Séance du 10 juin 1953

Louis GOUGEROT. — **Les impédances de diffusion dans les membranes biologiques.**

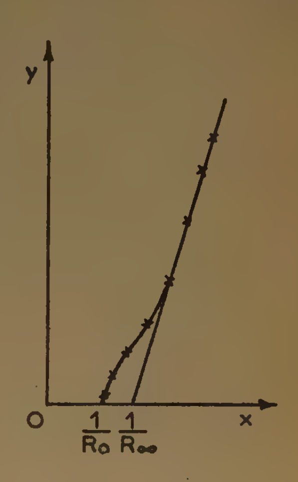
On sait l'importance des propriétés de la membrane dans la physiologie cellulaire ; l'étude de sa conductivité électrique est capable de fournir des renseignements importants sur son fonctionnement. L'étude de l'impédance en courant sinusoïdal pour toutes les fréquences possibles représente le moyen le plus commode d'effectuer une étude complète de cette conductivité. La représentation des résultats, due à COLE, est particulièrement suggestive : elle consiste à tracer le *lieu d'impédance*, courbe décrite en fonction de la fréquence par l'extrémité du vecteur de FRESNEL représentant l'impédance dans le plan complexe. Il est facile de montrer que, pour un modèle comportant en

parallèle une résistance ohmique et une capacité, ce lieu est un arc de cercle (diagramme de K. S. Cole) centré sur l'axe réel si la capacité est statique, centré au-dessous et d'angle au centre 2α pour une capacité à angle de perte constant $\frac{\pi}{2} - \alpha$. Cole a montré que de très nombreuses membranes vivantes répondent bien à un tel schéma, les points expérimentaux pouvant être avec une bonne approximation réunis par un arc de cercle. Cependant, Cole lui-même a montré, principalement sur les nerfs de Calmar, qu'en variant la concentration des ions K^+ et Ca^{++} du milieu, les points expérimentaux s'écartaient à basse fréquence d'un arc de cercle simple, mettant en évidence une « impédance anormale », dont le signe de la réactance est tantôt négatif comme une capacitance, tantôt, ce qui est plus curieux, positif comme dans une inductance et qu'il est possible de passer d'un type à l'autre de façon continue en variant les concentrations des ions. Il a mis cette impédance anormale en relation avec le caractère non linéaire de la membrane, manifesté par son pouvoir redresseur en courant continu et donné un modèle simple où la prise en considération de la diffusion d'un ion à travers une membrane semi-perméable soumise à un champ électrique aboutit à l'équation aux dérivées partielles fondamentale :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{\rho} H \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{kT}{\rho} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$$

où H est le champ électrique appliqué, n le nombre d'ions par cm^3, ε la charge élémentaire, ρ la force de frottement visqueux par unité de vitesse, k la constante de Boltzmann, T température absolue, x l'abscisse (la membrane est supposée une lame plane indéfinie d'épaisseur l). Cole qui pose cette équation n'en a pas donné la solution en courant alternatif. L'auteur montre que cette solution est possible avec certaines hypothèses simplificatrices par un développement de Fourier à condition que le potentiel alternatif appliqué soit assez faible. Les harmoniques sont alors négligeables et l'admittance peut être calculée. Son expression compliquée permet de retrouver les caractères essentiels : passage d'une capacitance anormale à une inductance anormale selon le rapport des concentrations de l'ion sur chaque face de la membrane et que l'allure du lieu théorique cadre avec les faits. Mais l'espoir d'une confrontation vraiment quantitative est assez vain car, même avec les hypothèses très simplifiées qui ont été posées, les expériences générales sont très compliquées. Cependant, l'auteur a pu par des mesures aussi précises que possible des lieux d'impédance de la peau humaine montrer que ce modèle rend compte qualitativement des faits. L'utilisation de la représentation des résultats à plusieurs échelles est à ce sujet essentielle, sinon l'on risque de passer à côté de la déviation par rapport à un arc de cercle simple. L'utilisation d'un diagramme des admittances (au lieu des impédances) facilite l'interprétation. On observe alors que dans un domaine de fréquences étendu, allant de 10.000 à 100 Hz environ, le lieu d'admittance est pratiquement une droite inclinée d'un angle α sur l'axe réel ; ce qui répond au modèle simple d'une résistance ohmique en parallèle avec une capacité d'angle de perte constant $\frac{\pi}{2} - \alpha$. De plus, la variation de l'impédance de cette capacité avec la fréquence répond bien à la formule de Fricke : $z = \frac{1}{\gamma (j\omega)^m}$, où z est l'impédance, γ une constante, ω la pulsation, $j = \sqrt{-1}$ et m la mesure de α en prenant l'angle droit pour unité. Les écarts sont de l'ordre de 1 à 2 %. Mais à fréquences plus basses (les mesures ont été faites jusqu'à 0,5 Hz) les points s'écartent systématiquement de la droite, pour rejoindre à fréquence nulle l'axe réel à une valeur $\frac{1}{R_0}$, plus petite que l'intersection $\frac{1}{R_\infty}$ de la droite précédente avec l'axe réel.

Cette déviation manifeste la présence d'une impédance de diffusion, dont on peut tenter par différence d'obtenir le lieu ; mais comme dans toute estimation par différence, la précision n'est pas très bonne. L'allure est cependant celle prévue par la théorie. L'étude du réflexe psychogalvanique (variation de l'impédance de la peau sous l'influence de la sécrétion des glandes sudoripares sous l'influence d'une excitation du sympathique) confirme ces vues. Une technique originale permet, à partir d'un pont équilibré préalablement, de suivre directement, en module et en phase, la variation relative $\frac{\Delta z}{z}$ d'impédance. La comparaison de la phase de cette variation avec celle de l'impédance Z est éventuelle dans l'interprétation des résultats. On peut montrer que ni la variation d'une résistance, ni celle d'une capacité dans un modèle à résistance capacité, ne peut rendre compte des faits. L'amplitude de la variation diminue en effet quand la fréquence augmente et sa capacité est constamment inférieure à celle de Z. Ce décalage passant par un maximum à une fréquence donnée. Au contraire, en supposant que la perméabilité de la membrane aux ions varie au cours du réflexe, c'est-à-dire en supposant que le paramètre R_∞ du modèle à diffusion varie, l'existence de ce décalage et de ses variations avec la fréquence est qualitativement expliquée.



Assemblée générale du 10 juin 1953

La séance est ouverte à 17 heures sous la présidence de M. A. Dognon, président.

Après lecture des comptes de la Société pour l'exercice 1952 et du rapport de MM. Lepade et Pouradier, commissaires aux comptes, l'Assemblée les approuve à l'unanimité.

Il est procédé ensuite à l'élection des membres du Bureau et de cinq membres du Conseil.

Nombre de votants : 74.

Sont élus :

Président	M. André Dognon	73 voix
Vice-président	M. Paul Laffitte	74 voix
Secrétaire général	M. Guy Emschwiller	74 voix
Trésorier	M. Chatelet	74 voix
Secrétaire-adjoint	M. Albert Saint-Maxen	74 voix

Membres du Conseil (pour trois ans) :

Mlle Yvette Cauchois	70 voix
M. Joseph Cathala	74 voix
M. M. Haissinsky	71 voix
M. Yves Rocard	72 voix
M. Jean Wyart	74 voix

L'Assemblée est close à 17 heures 30.

SUR LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DES HALOGÈNES ACTIVES PAR CAPTURE NEUTRONIQUE

Note additive au mémoire précédent (*)

par Mme G. GAVORET
(Laboratoire de Chimie Physique, Paris)

Manuscrit reçu le 1-4-53

Au cours d'une étude (*) sur la substitution compétitive aromatique par l'halogène ^{82}Br, nous avons déterminé le rapport des vitesses de réaction K_X/K_H indiquant la réactivité des benzènes monosubstitués ArX relativement à celle du benzène ArH. Les conditions de substitution compétitive consistaient en un mélange *équimoléculaire* du benzène et du composé étudié en compétition pour le réactif d'attaque ^{82}Br, présent en faible quantité (10^{-8} moles/L du mélange compétitif).

Nous avons voulu vérifier si le rapport K_X/K_H ainsi déterminé était indépendant de la concentration relative des deux constituants. Pour cela, nous avons fait varier la fraction molaire N du dérivé du benzène dans son mélange avec le benzène. On peut alors tracer en fonction de la fraction molaire, la courbe du rapport $K_X/K_H . 0{,}5/N$, c'est-à-dire du rapport des vitesses de réaction effectivement mesuré à la concentration N, mais corrigé pour la concentration 0,5 correspondant à l'équimolarité.

Nous avons ainsi mesuré $K_X . 0{,}5/K_H . N$ en fonction de N pour le toluène et le nitrobenzène mis respectivement en compétition avec le benzène vis-à-vis du réactif de substitution ^{82}Br.

On peut voir, d'après les courbes suivantes, que pour le nitrobenzène, $K_{NO_2} . 0{,}5/K_H . N$ = constante = 0,22 ± 0,04. Nous avons fait varier la dilution du nitrobenzène dans le benzène de 25 à 97 % en volume, soit de 0,24 à 0,97 en fraction molaire.

De même pour le toluène, en faisant varier la fraction molaire de 0,21 à 0,88, on trouve $K_{CH} . 0{,}5/K_H . N$ = constante = 1,5 ± 0,6. Nous attribuons les variations, plus sensibles ici, de la constante, à une séparation plus difficile des produits à analyser (bromobenzène et bromotoluène).

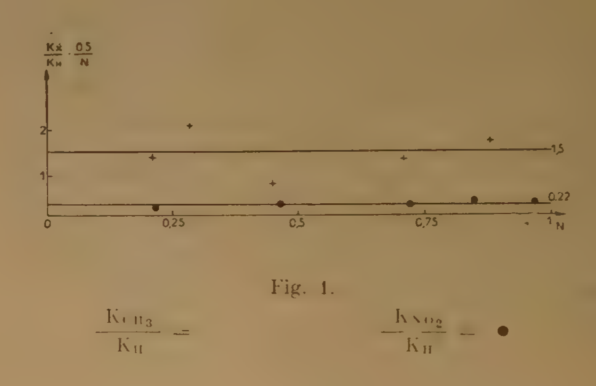


Fig. 1.

$\frac{K_{CH_3}}{K_H}$ = $\frac{K_{NO_2}}{K_H}$ = ●

Les valeurs moyennes ainsi déterminées pour la constante d'équimolarité nous font corriger les chiffres précédemment indiqués (*). K_{NO_2}/K_H devient 0,22 au lieu de 0,26 et K_{CH_3}/K_H devient 1,45 au lieu de 0,89. Nous pensons en effet que les rapports moyens des vitesses de réaction déterminées à différentes concentrations des réactifs en compétition représentent une valeur plus exacte du rapport K_X/K_H que celle mesurée pour les mélanges équimoléculaires.

(*) G. GAVORET, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 183.

DÉVELOPPEMENT ET ÉLUTION D'UN CHROMATOGRAMME(*)

par Jean ROUBAUD-VALETTE

Manuscrit reçu le 12-5-53

SOMMAIRE

A partir des lois de cheminement à l'intérieur de la colonne, l'auteur explique la répartition des différentes substances éluées au cours du temps. L'expression mathématique de cette répartition, impossible à trouver par voie strictement déductive, est construite à partir de considérations physiques sur l'importance des différents termes des équations et des formules établies dans une étude antérieure. Il est spécifié ce qui, dans la courbe d'élution, provient de l'adsorption et ce qui résulte du mécanisme de formation des concentrations moyennes dans les récipients.

Lorsqu'on alimente la colonne avec une solution de concentration constante, on obtient une fixation de soluté suivant la loi représentée par la figure 8. Puisque la concentration de la solution, fonction de l'abscisse x et du temps t, obéit à la même équation aux dérivées partielles que la quantité de soluté fixée, nous pourrons la représenter en fonction de

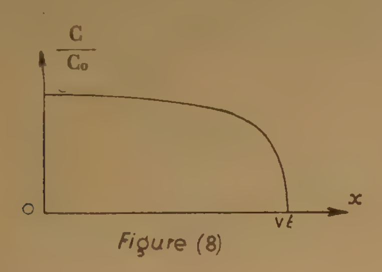


Figure (8)

l'abscisse et pour un instant donné, compte tenu des conditions initiales, par une courbe ayant même allure — figure 8 — où le front avant est, à l'instant t, à la distance V t de l'origine. Nous avons montré que :

$$V = \frac{U}{a + \frac{A\,B\,H}{(AC_0 + B)^2}}$$

Si, à partir de l'instant t, on verse de l'éluant pur, le chromatogramme progresse dans la colonne en se déformant à l'arrière. La répartition des concentrations est alors représentable au temps $t + \tau$ par la

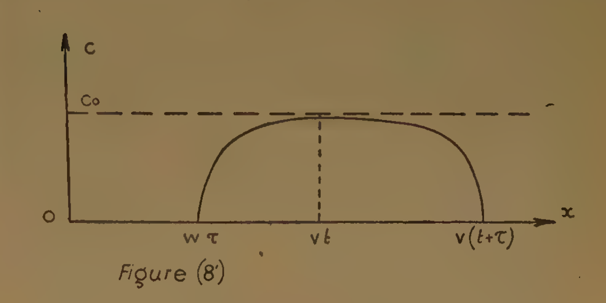


Figure (8')

courbe de la figure 8'. Remarquons que, sur cette courbe, les parties décroissantes (à gauche) et croissantes (à droite) ont même allure sans être cependant symétriques. Ceci est dû à ce que la vitesse du front arrière :

$$W = \frac{U}{a + \frac{A\,H}{B}}$$

est inférieure à la vitesse du front avant V. D'ailleurs, c'est justement à cette différence de vitesse des deux fronts qui est la cause de la déformation de la courbe 8 en courbe 8'.

Proposons-nous tout d'abord de chercher une expression analytique de la courbe 8, vérifiant en première approximation les équations de propagation, elles-mêmes simplifiées. Reprenons l'équation de conservation :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial t} + a \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

et adjoignons-y l'équation d'adsorption limite :

$$Q = \frac{A\,H\,C}{A\,C + B}$$

Cette approximation revient à admettre que la vitesse d'adsorption est très grande par rapport à la vitesse de cheminement. On a :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{A\,B\,H}{(A\,C + B)^2} \frac{\partial C}{\partial t};$$

(*) Cet article fait suite à l'« Etude théorique de la chromatographie », publiée au *Journal de Chimie Physique*, Tome XXX, nº 2, février 1953.

d'où : $$U \frac{\partial C}{\partial x} + \left(a + \frac{A B H}{(A C + B)^2}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Or, une équation aux dérivées partielles relie la fonction inconnue aux deux variables par l'intermédiaire d'une fonction analytiquement arbitraire, mais que les conditions initiales déterminent généralement. Nous avons déjà intégré cette équation et trouvé :

$$x = F(C) + \frac{U t}{a + \frac{A B H}{(AC + B)^2}} \quad (16')$$

Nous nous proposons, ici, d'opérer par voie inductive en construisant *a priori* cette fonction, puis de vérifier, ensuite, que la fonction construite vérifie, au moins en première approximation, l'équation aux dérivées partielles. Reprenons la courbe de la figure 8. Nous pouvons constater expérimentalement la forme de la relation $Q = f(x)$ pour un temps donné, relation exprimée par la courbe de la figure 5. Puisque les grandeurs Q et C obéissent à la même équation aux dérivées partielles, nous pouvons admettre que les courbes 8 et 8′ ont même forme que la courbe expérimentale 5. Il nous faut donc déterminer une fonction décroissant d'abord très lentement, pour aboutir finalement à une chute brusque. De plus, comme la concentration demeure très sensiblement constante et égale à C_0, sauf au voisinage du front avant où elle varie très brusquement, nous pouvons considérer que la vitesse V correspondant à chaque point de la courbe, c'est-à-dire à chaque valeur de C, demeure constante en première approximation et égale à $V(C_0)$, expression de la vitesse du front avant pour $C = C_0$, concentration d'alimentation. Cette approximation se traduira dans nos calculs par le fait que nous négligerons systématiquement $\frac{\partial V}{\partial C}$ et, par suite $\frac{\partial V}{\partial x}$ et $\frac{\partial V}{\partial t}$.

Ceci dit, exprimons que la pente de la tangente à la courbe décroît de 0 à $-\infty$ d'autant plus rapidement que nous nous rapprochons davantage du front avant. Or, la rapidité de variation du coefficient angulaire de la tangente à la courbe $C(x)$ est donnée par l'examen de la dérivée seconde $C''(x)$. Cette dérivée doit avoir une valeur finie et faible pour $x = 0$ et qui augmente jusqu'à l'infini quand x tend vers $V\,t$. L'expression la plus simple qui convienne est :

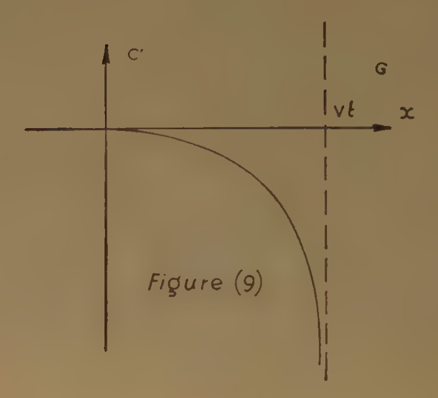
$$C'' = -A \frac{1}{V t - x}$$

où A est un coefficient que nous déterminerons ultérieurement. En remontant à la dérivée première, nous obtenons :

$$C' = A \operatorname{Log} \frac{V t - x}{B}$$

où B est une constante d'intégration. Pour $x = 0$, la tangente à la courbe est horizontale, ce qui exige $C'(0) = 0$, d'où $B = V\,t$. On a donc :

$$C' = A \operatorname{Log} \frac{Vt - x}{Vt}$$



La figure 9 représente le tracé de cette courbe ; nous voyons que son allure donne bien la variation désirée de la pente de la tangente à la courbe $C(x)$. Intégrons à nouveau, nous obtenons :

$$C = A\,(Vt - x)\left(1 - \operatorname{Log}\frac{Vt - x}{Vt}\right)$$

La constante d'intégration est nulle, car pour $x = Vt$, nous avons $C = 0$. Le fait que pour $x = 0$, la concentration soit C_0, détermine le coefficient A, on a :

$$A = \frac{C_0}{Vt}$$

L'expression de C est donc :

$$C = C_0 \frac{Vt - x}{Vt}\left(1 - \operatorname{Log}\frac{Vt - x}{Vt}\right)$$

elle est bien du type cherché, car la croissance du logarithme s'oppose d'abord à la décroissance du facteur linéaire $Vt - x$ et maintient la fonction presque constante, et lorsque x se rapproche de la valeur Vt, bien que le logarithme devienne égal à $-\infty$, le produit par $Vt - x$ qui tend vers zéro, tend brusquement vers cette valeur O. Ce dernier résultat est la conséquence de ce que le degré de la fonction logarithmique est infiniment petit devant tout degré d'une fonction entière. La courbe représentée par cette relation est semblable à la courbe de la figure 8.

Il reste à vérifier que cette relation, obtenue par un procédé qui ferait horreur à un pur mathématicien, vérifie l'équation aux dérivées partielles précédemment obtenue. Calculons les dérivées partielles

en considérant V comme une constante pour les raisons données plus haut. Nous obtenons :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{V t} \operatorname{Log}\left(1 - \frac{x}{V t}\right)$$

et

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-C_0 x}{V t^2} \operatorname{Log}\left(1 - \frac{x}{V t}\right)$$

En portant ces valeurs dans l'équation aux dérivées partielles, nous obtenons :

$$x = \frac{U t}{a + \frac{A B H}{(A C + B)^2}}$$

relation que nous pouvons considérer comme toujours vérifiée, car $\frac{x}{t}$ est l'expression même de la vitesse de cheminement du point d'ordonnée C.

Ce que nous venons de faire pour la courbe exprimant la fixation du chromatogramme, nous pouvons le répéter pour la courbe exprimant le développement sous l'influence de l'éluant, c'est-à-dire la partie gauche de la figure 8′. Nous aboutissons à une expression analogue ou $Vt - x$ est remplacé par $x - W\tau$ si on commence à verser l'éluant au temps t et que l'instant considéré est $t + \tau$. Dans ce cas, on trouve une vitesse finale d'élution :

$$W = \frac{U}{a + \frac{A H}{B}}$$

En réalité, la vitesse de cheminement de chaque tranche dépend de la concentration correspondante. Elle varie de V, vitesse du front avant à W, vitesse du front arrière.

Etudions maintenant comment varie la quantité de soluté éluée, c'est-à-dire la concentration de la solution que l'on recueille au sortir de la colonne. Tant que le front avant n'atteint pas l'extrémité de la colonne, on ne recueille que de l'éluant pur. Dès que le front avant arrive à l'extrémité, on commence à recueillir une solution contenant du soluté. Remarquons que la vitesse d'écoulement de l'éluant est U, alors que la vitesse de cheminement de chaque tranche de concentration C est :

$$\frac{U}{a + \frac{A B H}{(AC + B)^2}}$$

Cette vitesse est, sauf en ce qui concerne les portions voisines du front arrière, à peu près constante, car la concentration C de chaque tranche est, par suite de la forme de la courbe — figure 8′ —, très voisine de la concentration maximum C_0, c'est-à-dire de la concentration d'alimentation. Il résulte de ces considérations que la concentration de chaque goutte qui s'écoule est égale à la concentration de la tranche qui se présente à l'extrémité de la colonne multipliée par un facteur K à peu près constant et égale à :

$$\frac{1}{U} \cdot \frac{U}{a + \frac{A B H}{(AC_0 + B)^2}}$$

Si on recueille un certain nombre de gouttes dans une fiole, la concentration de la solution obtenue est la valeur moyenne des concentrations des gouttes recueillies, c'est-à-dire, à un facteur constant près, la concentration moyenne de la tranche de la colonne ainsi éluée.

Proposons-nous d'étudier la concentration moyenne de la solution recueillie depuis le moment où le front avant atteint l'extrémité de la colonne. Supposons d'abord que l'on alimente à concentration constante. Au bout d'un temps t tel que Vt soit égal à la longueur Y de la colonne, le soluté commence à apparaître dans le liquide sortant de la colonne. Soit ε le temps qui s'écoule entre la chute de deux gouttes consécutives ; pendant ce temps le chromatogramme a progressé de $d = V\varepsilon$. La concentration de chaque goutte correspond donc à la concentration d'une tranche d'épaisseur d du chromatogramme. Désignons chaque tranche d'épaisseur d par l'abscisse de son plan arrière. La concentration de la première goutte est $K\,C(Vt) = 0$; celle de la seconde est $K C(Vt - d)$,....., celle de la $(n+1)^{eme}$ est $K C(Vt - nd)$, ... Ces concentrations, d'abord faibles, croissent rapidement et atteignent la valeur à peu près constante $K\,C_0$. Soit p le nombre de gouttes d'éluant pur recueillies précédemment dans la fiole — qui n'est pas nécessairement vide au moment où l'élution proprement dite commence — ; la concentration moyenne de la solution recueillie est : après l'écoulement de la première goutte :

$$\frac{0 + 0 + \ldots\ldots + 0}{p + 1} = 0\,;$$

après la seconde goutte :

$$\frac{0 + 0 \ldots\ldots + K\,C\,(Vt - d)}{p + 2};$$

et ..... ; après la $(n + 1)^{eme}$ goutte :

$$\frac{0 + 0 + \ldots\ldots + KC(Vt - d) + KC(Vt - 2d) + \ldots\ldots KC(Vt - nd)}{p + n + 1}$$

Comme très rapidement les concentrations atteignent la valeur $K\,C_0$, la fonction donnant la concentration du liquide recueilli est voisine de :

$$\frac{0 + n K C_0}{p + n + 1} = K\,C_0\left(1 - \frac{p + 1}{n + p + 1}\right)$$

dont la forme est représentée par la figure 10.

Etudions de la même manière l'élution de la partie décroissante de la courbe — figure 8′ —. Pour cette portion du chromatogramme, la concentration commence à être constante et égale à C_0, puis

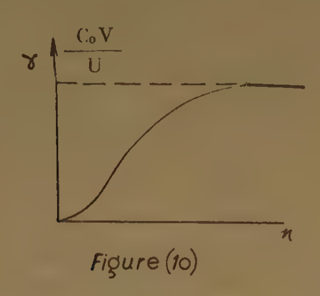


Figure (10)

décroît rapidement à zéro. Il convient de remarquer que le front arrière se propageant avec une vitesse W inférieure à la vitesse de propagation de l'ensemble de la partie croissante de la courbe, nous avons un front arrière d'autant plus diffus que la longueur de la colonne à parcourir à partir du moment où on verse l'éluant pur est plus grande. Ceci se traduira dans la courbe représentant les concentrations moyennes du liquide recueilli par un étalement de forme hyperbolique de la courbe du côté des *n* croissant.

La concentration de la première goutte est K C_0. Au fur et à mesure que le temps passe, c'est-à-dire que le nombre de gouttes augmente, la concentration diminue pour deux raisons : d'abord par ce que la concentration de la tranche éluée diminue, secondement par ce que la vitesse de déplacement de la queue du chromatogramme se rapproche de W vitesse du front arrière. Le même calcul que plus haut montre que dans le cas où W est très peu différent de V, la courbe donnant les concentrations moyennes de la liqueur recueillie en fonction du nombre de gouttes tombées dans la fiole est sensiblement hyperbolique — figure 11 — ; alors que dans le cas où W est nettement plus petite que V, la décroissance de la concentration est nettement plus rapide — figure 11′.

Il résulte des expériences de MM. Servigne, de Montgareuil et Pinta que, même pour une colonne non adsorbante, la concentration de la solution éluée suit la loi représentée par la figure 11′. Ceci tient au mécanisme même de la constitution des concentrations moyennes tel que nous venons de l'exposer. Le phénomène de l'adsorption se traduit par un étalement de la courbe. Bien entendu, la conservation de la quantité éluée se traduit par un abaissement du maximum de la concentration moyenne, l'aire comprise entre la courbe et l'axe des abscisses demeurant constante.

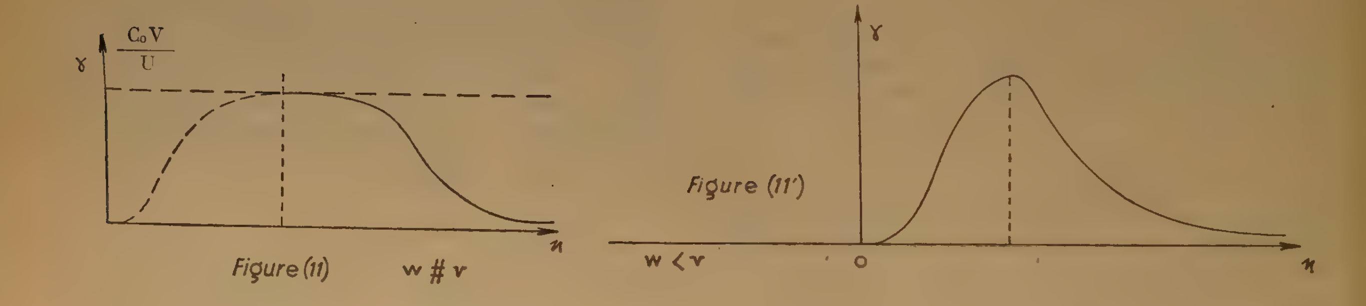


Figure (11) w # v

Figure (11′) w < v

ESSAI DE THÉORIE DE L'EXCITABILITÉ CELLULAIRE

II. — La relation Intensité - Durée d'excitation - La propagation

par René GIBERT
(Faculté des Sciences, Nancy)

Manuscrit reçu le 13-5-53

Le mémoire précédent a exposé un cycle de réactions chimiques dont le comportement présente des analogies très nettes avec celui d'une matière excitable. Le présent exposé a pour but de compléter la théorie afin de permettre son application à l'étude de la cellule nerveuse, et de rendre possible l'interprétation de l'expérimentation physiologique.

I. HYPOTHÈSES SUPPLÉMENTAIRES

Le mode d'excitation généralement utilisé en physiologie consiste à appliquer une polarisation négative à la surface de la cellule. On va montrer que l'effet d'un tel mode d'excitation s'explique dans la théorie du précédent mémoire si l'on admet que la substance désignée par X est en fait un ion X^- susceptible de traverser la membrane de la cellule.

L'observation montre que la surface extérieure de la cellule au repos est polarisée positivement.

Appelons V cette polarisation (différence de potentiel entre le milieu extérieur et le milieu intérieur) ;

a et x l'activité et la concentration de l'ion X^- à l'intérieur de la cellule, a' et x' l'activité et la concentration de l'ion X^- dans le milieu extérieur ;

le potentiel chimique des ions X^- étant le même à l'équilibre des deux côtés de la membrane, on peut écrire :

$$ln \frac{a'}{a} = \frac{F}{RT} V$$

où :

F = 96.500 coulombs est le faraday ;

R = 8.31 joules/d°c la constante des gaz parfaits ;

T la température absolue en d° K.

Dans ce qui suit, nous négligerons la variation de la force ionique dans les milieux considérés. Par conséquent, nous pourrons considérer comme constants les coefficients d'activité $\frac{a}{x}$ et $\frac{a'}{x'}$, ce qui permet d'écrire la relation d'équilibre :

$$ln \frac{x'}{x} = \frac{F}{RT} V + Cte$$

En affectant l'indice *o* aux valeurs des diverses variables dans l'état de repos de la cellule :

$$ln \frac{x'_o}{x_o} = \frac{F}{RT} V_o + Cte$$

D'où, par différence :

$$ln \frac{x'}{x} = ln \frac{x'_o}{x_o} + \frac{F}{RT} (V - V_o) \qquad (1)$$

Si nous appelons :

$$\Delta V = -(V - V_o)$$

la polarisation appliquée, la relation (1) s'écrit alors :

$$\frac{x}{x_o} = \frac{x'}{x'_o} e^{\frac{F}{RT} \Delta V}$$

On admettra que la réserve d'ions X^- contenus dans le milieu extérieur est suffisante pour que leur concentration ne varie pas sensiblement pendant le temps assez court que dure l'excitation : on a alors : $x' = x'_o$ d'où :

$$\frac{x}{x_o} = e^{\frac{F}{RT} \Delta V} \qquad (2)$$

Cette relation signifie que, si x_o est la concentration d'équilibre, au repos, des ions X^- à l'intérieur de la cellule, l'application d'une polarisation négative dont la valeur absolue est ΔV produit un déséquilibre qui tend à accroître cette concentration jusqu'à la valeur :

$$x_{eq} = x_o \, e^{\frac{F}{RT} \Delta V}$$

Il reste à considérer avec quelle vitesse le système tend vers ce nouvel équilibre. Plusieurs hypothèses seraient à envisager. Pour le moment, nous admet-

trons simplement que la vitesse de migration est proportionnelle à la différence entre la concentration intérieure d'équilibre x_{eq} et la concentration actuelle x :

$$\frac{dx}{dt} = \gamma\,(x_{eq} - x) \qquad (3)$$

ou encore, en posant :

$$z = \frac{F}{RT}\,\Delta V$$

$$z = 0.039\ \Delta V \text{ si } \Delta V \text{ est en volts, à } 25^{o}\text{ C.} \qquad (4)$$

$$\frac{dx}{dt} = \gamma\,(x_0\, e^{z} - x)$$

II. ÉQUATIONS GÉNÉRALES DU DÉCLENCHEMENT

Considérons une couche mince de matière excitable au voisinage immédiat de la membrane. Les concentrations x et y de X^- et Y obéissent, comme on l'a établi dans le premier mémoire, au système d'équations différentielles :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, x^2\, y - k_2\, m\, x + k_1\, y$$

$$\frac{dy}{dt} = -\, k_0\, x^2\, y - k_1\, y + k_3\, c\,[b - (x + y)]$$

Mais une excitation z ajoute à la vitesse $\frac{dx}{dt}$ le terme supplémentaire défini par l'équation (4). Le système s'écrit alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, x^2\, y - (k_2\, m + \gamma)\, x + k_1\, y + \gamma\, x_0\, e^{z}$$

$$\frac{dy}{dt} = -\, k_0\, x^2\, y - k_1\, y + k_3\, c\,[b - (x + y)] \qquad (5)$$

La résolution générale de ce système est évidemment laborieuse. C'est pourquoi nous considérerons seulement le cas d'une excitation brève. On remarque, en effet, que l'excitation z modifie la valeur de $\frac{dx}{dt}$ sans toucher à celle de $\frac{dy}{dt}$. Ce n'est que lorsque x a varié suffisamment que $\frac{dy}{dt}$ est modifié. Pour une excitation assez brève, il est donc admissible, en première approximation, de négliger la variation de y, et par conséquent de poser :

$$y = y_0 = \text{Cte}$$

Le système se réduit alors à la seule équation :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, y_0\, x^2 - (k_2\, m + \gamma)\, x + k_1\, y_0 + \gamma\, x_0\, e^{z} \qquad (6)$$

III. RELATION INTENSITÉ-DURÉE D'EXCITATION DANS LE CAS D'UNE EXCITATION BRÈVE.

Pour la commodité des calculs, on écrit l'équation (6) sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, y_0 \left| x^2 - \frac{k_2\, m + \gamma}{k_0\, y_0}\, x + \frac{k_1}{k_0} + \frac{\gamma\, x_0}{k_0\, y_0}\, e^{z} \right|$$

ou :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, y_0$$

$$\left| \left(x - \frac{k_2\, m + \gamma}{2\, k_0\, y_0} \right)^2 + \frac{\gamma\, x_0}{k^0\, y^0}\, e^{z} + \frac{k_1}{k_0} - \left(\frac{k_2\, m + \gamma}{2\, k_0\, y_0} \right)^2 \right|$$

On pose :

$$\Delta = \frac{\gamma\, x_0}{k_0\, y_0}$$

$$\Delta\, e^{z} = \frac{\gamma\, x_0}{k_0\, y_0}\, e^{z}$$

$$\Delta\, e^{z_0} = \left(\frac{k_2\, m + \gamma}{2\, k_0\, y_0} \right)^2 - \frac{k_1}{k_0}$$

$$x_m = \frac{k_2\, m + \gamma}{2\, k_0\, y_0}$$

On peut écrire alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, y_0\, [(x - x_m)^2 + \Delta\,(e^{z} - e^{z_0})] \qquad (7)$$

En l'absence d'excitation, $z = 0$ et :

$$\frac{dx}{dt} = k_0\, y_0\, [(x - x_m)^2 - \Delta\,(e^{z_0} - 1)]$$

$\frac{dx}{dt}$ s'annule pour :

$$x_0 = x_m - \sqrt{\Delta\,(e^{z_0} - 1)}$$

$$x_1 = x_m + \sqrt{\Delta\,(e^{z_0} - 1)}$$

x_0 correspond à l'état d'équilibre stable, qui est l'état de repos, et x_1 à un état d'équilibre instable. L'équation (7) est analogue à l'équation établie au début du premier mémoire.

Pour déclencher la réponse du système, l'excitation doit le faire passer de son état de repos initial, $x = x_0$, à droite de l'état $x = x_1$: l'évolution se poursuit alors d'elle-même.

Seuil d'excitation. — On définit le seuil d'excitation comme la plus petite valeur de l'excitation, qui serait susceptible de provoquer une réponse du système en un temps infini, *si l'équation (7) était encore valable pour une telle excitation.* Cette valeur a une

signification purement théorique, car, pour une excitation faible et de longue durée, l'approximation qui consiste à admettre que y ne varie pas n'est plus valable. C'est pourquoi nous employons le terme « seuil d'excitation » pour distinguer cette valeur de la rhéobase déterminée expérimentalement, et qui est la valeur de l'excitation qui est susceptible de provoquer une réponse du système en un temps infini, y variant suivant une loi qui est définie par la deuxième relation (5).

Le seuil d'excitation est évidemment la valeur de z pour laquelle le second membre de l'équation (7) admet une racine double, soit : $z = z_0$.

Pour $z > z_0$ ce trinôme admet deux racines réelles, qui correspondent : la plus petite, à un état stable x'_0, la plus grande, à un état instable x'_1. Une telle excitation déplace donc l'équilibre du système sans déclencher sa réponse.

Pour $z < z_0$, le crochet n'admet plus de racine réelle, il reste donc toujours positif, et l'excitation peut amener le système à droite de x_1, donc déclencher la réponse du système.

Relation analytique.

Si l'on pose provisoirement :

$$\Phi^2 = \Delta\ (e^z - e^{z_0})$$

L'équation (7) s'écrit :

$$\frac{\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{x - x_m}{\Phi}\right)}{\left[\left(\dfrac{x - x_m}{\Phi}\right)^2 + 1\right]} = k_0\, y_0\, \Phi\, dt$$

La durée pendant laquelle doit être appliquée l'excitation z pour obtenir la réponse du système est le temps t nécessaire pour faire passer la concentration x de x_0 à x_1, soit :

$$k_0 y_0\, \Phi\, t = \text{arc tg}\, \frac{x_1 - x_m}{\Phi} - \text{arc tg}\, \frac{x_0 - x_m}{\Phi}$$

ce que l'on peut écrire :

$$\frac{1}{2}\, k_0\, y_0 \sqrt{\Delta\ (e^{z_0} - 1)} \sqrt{\frac{e^z - e^{z_0}}{e^{z_0} - 1}}\ .\ t = \text{arc tg} \sqrt{\frac{e^{z_0} - 1}{e^z - e^{z_0}}}$$

Posons :

$$K = \frac{1}{2}\, k_0\, y_0 \sqrt{\Delta\ (e^{z_0} - 1)}$$

$$= \frac{1}{4}\, k_0\, y_0\, (x_1 - x_0)$$

$$\text{et}\ \frac{e^{z_0} - 1}{e^z - e^{z_0}} = \text{tg}^2\, \varphi \qquad (8)$$

La relation obtenue s'écrit alors :

$$Kt = \varphi\ \text{tg}\ \varphi \qquad (9)$$

Comparaison de la relation avec l'expérience.

Si l'on connaissait la tension de polarisation Δ V appliquée à la surface de la cellule excitable, la relation obtenue ne dépendrait que des deux paramètres K et z_0. En portant les valeurs calculées de φ *tg* φ en fonction du temps t, on devrait obtenir une droite passant par l'origine et de pente K.

Pour vérifier la relation, il suffirait de calculer φ *tg* φ pour plusieurs valeurs d'essai de z_0 jusqu'à ce que l'on obtienne une valeur pour laquelle les points expérimentaux se placent en ligne droite.

En fait, l'évaluation exacte de la polarisation appliquée à la cellule paraît délicate, et les résultats expérimentaux que nous avons utilisés, tirés de L. Lapicque, *La Chronaxie et ses applications*, Hermann Paris (1938), ne donnent que les valeurs relatives. Il s'ensuit qu'il s'introduit ainsi dans la formule un paramètre supplémentaire, qui est la valeur $\Delta\ V_0$ du seuil d'excitation z_0 évaluée dans le système d'unités utilisé par l'expérimentateur. Le paramètre K s'évaluant toujours comme la pente de la droite obtenue en portant φ *tg* φ en fonction de t, il reste à évaluer les deux paramètres z_0 et $\Delta\ V_0$ par tâtonnements jusqu'à ce que l'on obtienne un système de valeurs pour lequel les points se placent sur une droite.

Evidemment, une telle méthode de détermination des paramètres n'a de valeur que si le nombre des points expérimentaux est suffisant pour que leur alignement ne puisse s'expliquer par une coïncidence fortuite.

Exemple de calcul :

On écrit les relations (8) et (9) :

$$\frac{10^{z'_0} - 1}{10^{z'} - 10^{z'_0}} = \text{tg}^2\, \varphi \qquad (8\ a)$$

et :

$$Kt = \varphi\ \text{tg}\ \varphi \qquad (9)$$

où :

$$z'_0 = 0.4343\ z_0$$

$$= 0.4343\ \frac{F\ \Delta\ V_0}{RT}$$

et :

$$z' = 0.4343\ \frac{F\ \Delta V}{RT}$$

D'où :

$$\frac{z'}{z_0} = \frac{\Delta\ V}{\Delta\ V_0}$$

Donc, lorsque $\Delta\ V_0$ et z''_0 sont fixés, il est possible de calculer la valeur de z'' correspondant à une valeur donnée de Δ V.

L'exemple suivant est relatif aux résultats expérimentaux obtenus par L. LAPICQUE (*loc. cit.*, p. 89) dans l'étude d'une préparation de gastrocnémien de grenouille. On a choisi :

$z''_0 = 0{,}150$, soit $\Delta V_0 = 8.85\ mV$ et $\Delta V_0 = 82.5$ dans les unités employées par l'expérimentateur. Le tableau 1 donne la suite des calculs.

Outre une excellente confirmation de la théorie ; on obtient ainsi une vérification de la précision des mesures qui témoigne de la valeur des techniques utilisées et de l'habileté de l'expérimentateur.

Les deux derniers points de la figure 1 s'écartent de la droite et se placent sur une courbe qui tend asymptotiquement vers la valeur de $\varphi\ tg\ \varphi$ correspondant à la rhéobase. Dans cette région, où la durée de l'excitation est plus longue, il n'est plus légitime d'admettre la constance de y, et la théorie des excitations brèves n'est plus valable.

TABLEAU I

Gastrocnémien de grenouille. $\Delta V_0 = 82.5$ $z_0 = 0.150$ $10^{z_0} = 1.41$

t millisec.	0.333	0.666	1.00	1.5	2.0	2.5	3.0	
ΔV	270	1.87	1.55	1.26	1.15	112.5	112	111.5
$\frac{\Delta V}{\Delta V_0}$	3.27	2.27	1.88	1.53	1.395	1.364	1.357	1.352
z	0.49	0.34	0.282	0.229	0.209	0.204	0.203	0.2025
$10^{z'}$	3.09	2.19	1.915	1.615	1.617	1.60	1.595	1.593
$10^{z'}-10^{z'_0}$	1.68	0.78	0.505	0.285	0.207	0.19	0.185	0.188
$tg^2\varphi$	0.244	0.525	0.812	1.44	1.98	2.16	2.215	2.242
$tg\ \varphi$	0.494	0.725	0.902	1.20	1.41	1.47	1.49	1.5
φ	0.459	0.628	0.734	0.878	0.954	0.973	0.980	0.982
$\varphi\ tg\varphi$	0.227	0.455	0.66	1.05	1.345	1.43	1.46	1.47

Dans la figure 1 on a porté φtg en fonction de t. Les cinq premiers points se placent sur la droite :

$$\varphi\ tg\ \varphi = 0.68\ t$$

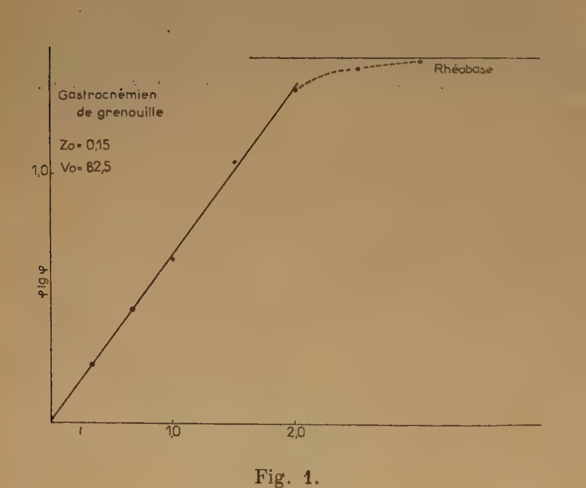


Fig. 1.

Dans la figure 2 on a tracé la courbe représentant cette équation en portant ΔV calculé en fonction de t. Les points expérimentaux sont reportés sur la figure. Dans ce mode de représentation, les écarts des points expérimentaux avec la théorie sont moins visibles que dans la figure 1, par suite de l'allure de la courbe, et la concordance est meilleure qu'avec les équations empiriques classiques.

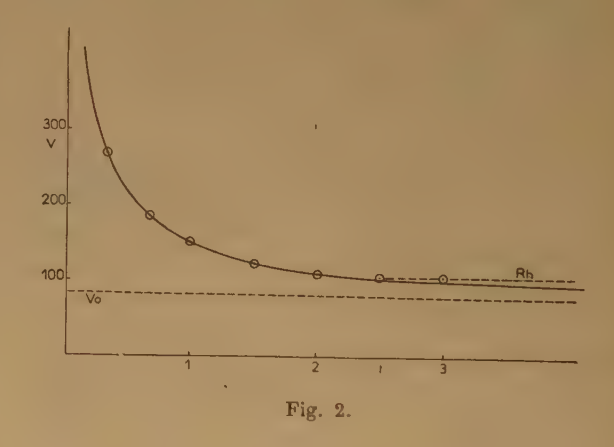


Fig. 2.

Le tableau II et les fig. 3 et 4 sont relatifs au rétracteur du pied de l'escargot (*loc. cit.*, p. 77).

TABLEAU II

Rétracteur du pied de l'escargot (*loc. cit.*, p. 77)

$z'_0 = 0.15$ $\Delta V_0 = 1.8$

t millisec	2	5	10	20	30	40	50	100
ΔV	14.5	9.2	6.8	4.4	3.6	3.3	3.0	2.3
$\varphi tg\varphi$	0.028	0.091	1.172	0.398	0.59	0.71	0.864	1.78

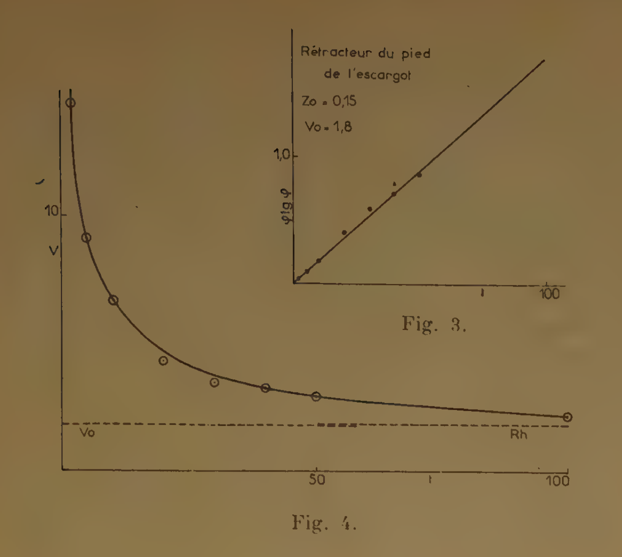


Fig. 3.

Fig. 4.

V. ÉTUDE QUALITATIVE DE LA PROPAGATION

Dans son état actuel, et en attendant que la comparaison avec l'expérience ait permis de préciser les valeurs des divers paramètres, la théorie présentée ne saurait donner de la propagation de l'influx nerveux autre chose qu'une interprétation qualitative.

Pour schématiser le phénomène, on considérera deux portions du nerf séparées par une section AB (fig. 5). A gauche de AB, on supposera le nerf excité ; à droite de AB, à l'état de repos.

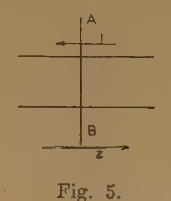


Fig. 5.

Dans la portion excitée, la concentration en X^- croît très rapidement à l'intérieur du nerf, alors qu'elle ne varie pas à l'extérieur. Le potentiel de membrane vaut :

$$V = V_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{x_0}$$

soit :

$$V = V_0 - 0.059 \log \frac{x}{x_0} \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

d'après l'équation (2).

L'accroissement de x diminue donc le potentiel, et cette diminution peut aller jusqu'à une inversion de signe si x croît suffisamment.

L'abaissement de potentiel à gauche de AB crée un gradient de potentiel $-\frac{\partial V}{\partial z}$ dans la direction des z croissants, d'où un courant I circulant de la droite vers la gauche dans le milieu extérieur.

Ce courant décharge la portion de membrane située à droite de AB, donc diminue son potentiel, donc produit l'excitation lorsque la diminution de potentiel est devenue suffisante, par migration des ions X de l'extérieur vers l'intérieur.

Cette interprétation néglige les phénomènes de diffusion et de migration des ions, qui sont incomparablement plus lents que la propagation du courant.

On retrouve donc un mécanisme tout à fait analogue aux mécanismes classiques, mais avec une différence essentielle : la théorie actuelle précise l'origine de l'énergie qui permet la propagation, et rend ainsi compte du phénomène d'une manière simple et complète.

Le potentiel d'action.

Pour une valeur x de la concentration en ions X^- dans la couche active du nerf, le potentiel d'équilibre de la surface vaut :

$$V_{eq} = V_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{x_0} \qquad (10)$$

A priori, on peut penser que le potentiel effectif V de la surface ne prend pas instantanément la valeur d'équilibre *Veq*. Lorsque la concentration passe de x_0 à x, V ne varie qu'au fur et à mesure que des ions négatifs traversent la membrane pour la décharger. Si Γ est la capacité de la membrane par unité de surface, et R la résistance qu'elle oppose au courant qui la traverse par unité de surface, la variation du potentiel V est donnée par la même relation que la charge d'un condensateur à travers une résistance :

$$\Gamma \frac{dV}{dt} + \frac{V - V_{eq}}{R} = 0$$

ou, en posant :

$$\Gamma R = \tau$$

$$\frac{dV}{dt} + \frac{V}{\tau} = \frac{V_{eq}}{\tau} \qquad (11)$$

dont la solution s'écrit :

$$V = V_0 + \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{\theta}{\tau}} V_{eq}(\theta)\, d\theta$$

En fait, on connaît approximativement Γ, qui est de l'ordre du microfarad par cm², et il paraît raisonnable d'admettre pour R des valeurs de l'ordre de l'ohm. τ est donc de l'ordre de 10^{-6}. Dans l'équation (11), il est possible, tout au moins en première approximation, de négliger $\frac{dV}{dt}$ devant les autres termes, ce qui donne :

$$V \simeq V_{eq}$$

soit :

$$V \simeq V_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{x_0}$$

L'évolution de V dans le temps est donc sensiblement analogue à l'évolution de x.

Ce résultat explique que l'allure des courbes données dans le premier mémoire pour la variation de x en fonction du temps présente de grandes analogies avec celle des courbes expérimentales traduisant la variation du potentiel d'action avec le temps. Il ouvre ainsi la voie à une expérimentation purement physiologique, qui permettrait la détermination précise des divers paramètres fondamentaux introduits dans le premier mémoire.

CONCLUSION

Le cycle de quatre réactions (fig. 6) qui est à la base de la théorie exposée présente un schéma simplifié de la chimie du nerf et du muscle. Nous pensons que les biochimistes identifieront sans trop de difficultés ces réactions et les substances qui y participent. Il sera alors possible d'obtenir des valeurs, tout au moins approchées, des concentrations, et, éventuellement, des constantes de vitesse qui interviennent dans la théorie. Le premier mémoire a déjà fixé des limites aux paramètres fonctions de ces constantes et de ces concentrations, et il revient à l'expérience de situer les valeurs observées à l'intérieur de ces limites.

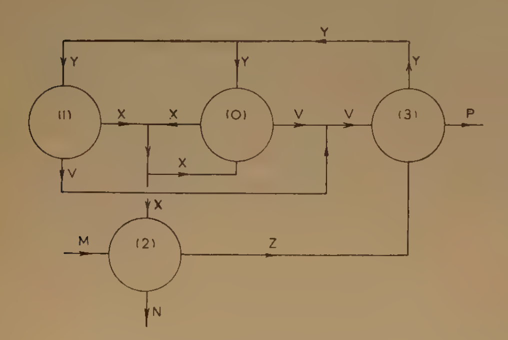


Fig. 6. — Diagramme traduisant le cycle de réactions postulé dans la théorie.

L'évolution des diverses concentrations en fonction du temps lors de la réponse d'un système dépend également de ces paramètres. Le second mémoire a établi la relation entre la variation de la concentration de l'ion X^- et le potentiel d'action. Les mesures de ce potentiel relèvent donc d'une interprétation par la théorie exposée et peuvent permettre une détermination indépendante de certains paramètres.

La relation intensité-durée d'excitation établie dans le second mémoire ne fait intervenir que la première des équations différentielles du système (5), qui paraît ainsi confirmée par l'expérience. La deuxième équation peut être étudiée par l'observation du potentiel d'action, mais aussi par l'étude de l'électrotonus : c'est-à-dire par la variation des paramètres z_0 et k des relations (8) et (9) en fonction de la polarisation continue appliquée, et du temps d'application. Les observations physiologiques doivent donc ainsi permettre de compléter et de recouper les observations purement chimiques.

Lorsqu'il aura été ainsi possible d'obtenir une évaluation plus précise des divers paramètres figurant dans les équations, il sera raisonnable d'utiliser les résultats obtenus à l'étude quantitative de la propagation et de la contraction musculaire, étude qui serait prématurée dans l'état actuel de la théorie.

La connaissance de ces paramètres permettra également de préciser les propriétés des systèmes à relaxation que nous avons appelés systèmes de la classe B dans le précédent mémoire. Ces systèmes sont susceptibles d'intéresser la cardiologie, et, peut-être, l'encéphalographie. Il est certain que les équations utilisées peuvent paraître d'une assez grande complexité mathématique. Le contraire serait d'ailleurs surprenant dans l'étude de la matière vivante. Mais l'étude générale développée dans le premier mémoire serait facilement et rapidement complétée par des calculs numériques effectués simplement par des calculateurs analogiques faciles à imaginer. La théorie exposée apporte un point de vue nouveau dans l'étude de nombreux problèmes qui préoccupent actuellement les expérimentateurs.

A la fin de ce second mémoire, nous sommes heureux de présenter nos remerciements à M. le Professeur E. Bauer, de la Sorbonne, qui a bien voulu examiner notre travail et en encourager la publication ;

à M. le Professeur R. Wurmser, de la Sorbonne, qui nous a obligeamment communiqué une documentation précieuse sur la physico-chimie des membranes biologiques ;

à M. le Professeur C. Frank, de la Faculté de Médecine de Nancy, à qui nous devons les références expérimentales qui ont permis la vérification de la relation intensité-durée d'excitation.

Faculté des Sciences de Nancy,
Institut de Chimie.

AGENTS DE TRANSFERT ET PROTECTION CHIMIQUE CONTRE LES RAYONNEMENTS IONISANTS

par Mme A. PRÉVOT-BERNAS
(Laboratoire de Chimie Physique, Paris)

Deux séries de recherches ont essayé d'éclaircir l'effet biologique des rayonnements ionisants.

Les premiers auteurs ([1], [2], [3]) ont irradié des solutions aqueuses d'acides nucléiques et conclu à une dégradation des acides nucléiques par l'intermédiaire des radicaux libres formés dans l'eau. Les seconds ont essayé de résoudre le problème indirectement en étudiant les substances qui inhibent les effets biologiques des rayonnements et en particulier réduisent la radiomortalité.

En reliant ces deux domaines de recherches, nous avons été amenée à examiner l'interaction d'un de ces protecteurs, la cystéine HCl, avec les radicaux libres formés par rayons X et γ dans une solution aqueuse.

La polymérisation a été choisie comme test, de préférence à la dégradation, car la réaction procède aussi par radicaux libres et son mécanisme est beaucoup mieux connu. Par contre, la polymérisation présente l'inconvénient de devoir être conduite en l'absence d'oxygène.

Nous avons utilisé comme monomère de l'acrylonitrile (AN) à la concentration en volume de 1 pour 15 d'eau et étudié l'influence sur sa polymérisation de concentrations en cystéine de 0,01 à 0,6 M. Les techniques expérimentales de polymérisation et l'effet de la cystéine sur la vitesse de polymérisation de l'AN ont déjà été décrits ([4]), son effet sur la masse moléculaire du polyacrylonitrile (PAN) obtenu a été déterminé par des mesures viscosimétriques.

L'irradiation par une source de rayons γ (Ra 275 mc — i = 0,86 r./min. déterminée par dosimétrie au sulfate ferreux) fournit un polymère qui est soumis à un séchage prolongé sous vide puis dissous dans de la diméthylformamide (distillée sous pression atmosphérique ; $T_{eb} = 151°$). Les viscosités sont mesurées à 25° C à l'aide d'un viscosimètre type OSTWALD. Les constantes de l'équation de HOUWINCK ont été déterminées pour le PAN par LANZL ([5]) qui a trouvé que :

$$[\eta] = 1{,}75.10^{-3}\ M^{0.66}$$

c'est à partir de cette relation que nous avons établi les résultats suivants :

PAN témoin obtenu en absence de cystéine		$\overline{M}$ = 235.000
PAN témoin obtenu en présence d'une concentration de cystéine	$\simeq$ 0,01 M	$\overline{M}$ = 21.000
	0,05 M	$\overline{M}$ = 5.800
	1,25 M	$\overline{M}$ = 2.200

On voit donc que la cystéine est un puissant agent de transfert $\left(\frac{K\ \text{transfert}}{K\ \text{propag.}}\ \#\ 0.14\right)$. Cette propriété pourrait d'ailleurs être également responsable de la diminution de vitesse globale observée en présence de cystéine : on aurait formation de chaînes plus courtes, donc d'un milieu réactionnel moins visqueux et par suite une accélération de la réaction de terminaison dont la vitesse est affectée par la viscosité. La thiourée, agent protecteur moins efficace que la cystéine ([6]) est aussi un agent de transfert moins actif : une concentration en thiourée de 0,66 M a réduit la masse moléculaire du PAN à 66.000.

Ces expériences sont à rapprocher des travaux de ALEXANDER et FOX ([7]) ; ces auteurs sont amenés à penser que la dégradation par rayons X de l'acide polyméthacrylique en solution aqueuse oxygénée s'effectue en un seul stade par l'intermédiaire du radical HO_2 ainsi que l'avait suggéré BUTLER ([3]) pour les acides nucléiques. Les inhibiteurs ne pourraient alors agir qu'en fixant ce radical.

Cependant, WALL et MAGAT ([8]), étudiant la dégradation aux γ de polystyrolène en solution dans CCl_4 n'observent pratiquement pas d'effet en l'absence de O_2. Dans ce cas, HO_2 ne peut être invoqué comme

agent dégradant, aussi Wall et Magat proposent des mécanismes en deux ou plusieurs stades. Dans la première réaction, un radical primaire formerait à partir du polymère un radical macromoléculaire $P^•$, lequel serait ensuite attaqué par l'oxygène.

Une substance protectrice pourrait alors stabiliser le radical $P^•$, par exemple par une réaction de transfert, avant que O_2 ait pu intervenir; on pourrait ainsi envisager l'existence d'un parallélisme entre la propriété d'agent de transfert et celle d'inhibiteur de radiomortalité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Taylor, Greenstein et Hollaender. — *Arch. Biochem.*, 1948, **16**, 19.
(2) Limperos et Mosher. — *Am. J. Roentgenol.*, 1950, **63**, 681.
(3) Conway, Gilbert et Butler. — *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3411 et suivantes ; 1952, p. 834.
(4) Prévot. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, p. 366.
(5) Holtz. — *Text. Res. J.*, 1950, **20**, 786.
(6) Mole, Philpot et Hodges. — *Nature*, 1950, **166**, 515.
(7) Alexander et Fox. — *Nature*, 1952, **170**, 1022 et *J. Chim. Phys.*, sous presse.
(8) Wall et Magat. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 308.

COLLOQUE C. N. R. S. — N° 53

Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques

(1re Partie)

SOMMAIRE

Pages

I. — Diffraction des Rayons X.

II. — Absorption et dispersion diélectriques dans le spectre hertzien.

LE ROLE DE L'EAU DANS LES SUBSTANCES CRISTALLISÉES

par J. D. BERNAL
F. R. S., University of London

(Traduit de l'anglais par J. P. MATHIEU)

Bien que la présence de l'eau dans les cristaux ait été étudiée par des méthodes chimiques depuis des siècles, ce n'est que l'invention de la cristallographie au moyen des rayons X qui a rendu possible la détermination de la position des molécules d'eau, lorsqu'elles entrent dans la structure. Les rayons X ont aussi montré que le départ de molécules d'eau par chauffage d'un cristal n'implique pas nécessairement que ces molécules y préexistent ; elles peuvent en effet se former seulement dans la décomposition, tandis qu'il existe seulement dans la structure des ions hydroxyle OH^- ou oxonium OH_3^+. On sait depuis longtemps que les soi-disant oxydes hydratés d'aluminium, par exemple, ne doivent pas s'écrire Al_2O_3, H_2O et Al_2O_3, 3 H_2O, mais $AlO(OH)$ et $Al(OH)_3$. Toutefois, ce n'est que récemment que LUZZATI (1) a montré, en localisant les atomes H, que l'hydrate d'acide nitrique NO_3H, 3 H_2O existe à l'état solide sous la forme $(H_3O)^+(NO_3)^-$, 2 H_2O. Même sans recourir aux pénétrantes méthodes modernes, l'association de l'analyse aux rayons X et des lois de la chimie des cristaux a généralement suffi à déterminer l'état de combinaison de l'hydrogène dans les composés hydratés et à expliquer son rôle dans la structure d'une manière rationnelle et systématique. Ce rôle est tout à fait spécial, par suite de la propriété exceptionnelle de l'hydrogène, en présence d'azote, de fluor et particulièrement d'oxygène, de former des combinaisons partiellement ioniques, caractérisées par l'existence de liaisons hydrogène ou hydroxyle dirigées.

Je n'entrerai pas ici dans la discussion des fondements quantiques de ces liaisons. Pour décrire de façon qualitative et systématique les structures, il suffit d'utiliser le modèle électrostatique simplifié de la molécule d'eau que j'ai décrit dans des mémoires (2) voici vingt ans, et qui a été depuis lors retouché et perfectionné par de nombreux auteurs (3), sans toutefois subir aucune modification essentielle. Ce modèle consiste en une disposition en V des noyaux H (protons) par rapport au noyau O (fig. 1). Les distances et les angles de ce modèle dépendent de l'entourage ionique de la molécule. On ne peut les déterminer avec précision par des méthodes spectroscopiques que si la molécule d'eau est libre. Dans les cristaux, la localisation des atomes H peut se faire au moyen de la diffraction des neutrons (4), des

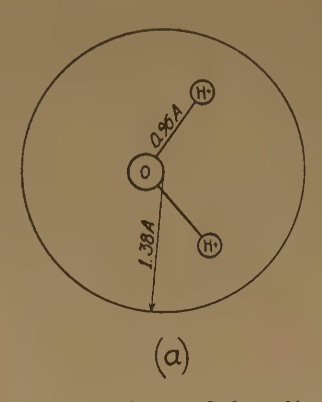


Fig. 1. — Structure interne de la molécule d'eau.

électrons (5) et des rayons X (6). Toutes ces méthodes s'accordent pour montrer que le noyau H est lié à un noyau O bien défini et à une distance comprise entre 0,85 et 1,1 Å, c'est-à-dire nettement à l'intérieur de ce qu'on s'accorde à regarder comme la sphère électronique de l'ion oxygène dont le rayon est 1,3 à 1,4 Å. Bien que l'on puisse parfois hésiter à rattacher un atome H donné à l'un ou l'autre de deux atomes O, il semble bien que la position médiane dite « liaison H symétrique » ne soit pas stable.

Par suite de la faible charge portée par l'atome H, les rayons X, qui décèlent les électrons plutôt que les protons, n'ont pu être employés avec succès que récemment et ne donnent pas encore dans la localisation de ces atomes la même précision que les autres méthodes. Cependant, l'emploi de méthodes d'analyse mathématique perfectionnées a permis actuellement de déterminer la position des H dans bon nombre de composés (7) ; lorsqu'elle réussit, la méthode a l'avantage supplémentaire de fournir directement une mesure quantitative de la densité de charge électronique entourant le noyau H. Les mesures les plus récentes et sans doute les plus

précises, celles de COCHRAN ([8]) sur l'acide salicylique, sont particulièrement intéressantes en ce qu'elles permettent une comparaison directe des densités électroniques autour des atomes H liés aux atomes C et O respectivement (fig. 2) ; on a trouvé que la densité intégrée (nombre d'électrons associé directement a chaque atome H) est environ 0,8 pour les premiers, 0,4 seulement pour les seconds. En d'autres termes, tandis que l'hydrogène lié au carbone subit un effet d'écran presque total et par suite est inactif du point de vue électrostatique, celui qui est lié à l'oxygène n'est que très partiellement neutralisé et doit exercer une attraction électrostatique très nette. C'est là une confirmation frappante d'une hypothèse avancée voilà des années ([2]) pour concilier les positions des atomes H déterminés par spectroscopie avec la valeur observée pour le moment dipolaire : l'atome H dans H_2O peut être regardé comme porteur d'une charge égale à 0,5 e (e = charge de l'électron).

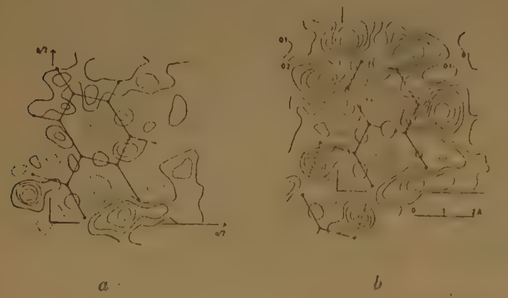


Fig. 2. — *a)* Distribution électronique dans une molécule après soustraction des contributions des atomes de carbone, d'oxygène et des quatre atomes d'hydrogène de l'anneau benzénique. *b)* Distribution électronique dans une molécule après soustraction des contributions des atomes de carbone et d'oxygène.

Les nouvelles méthodes, lorsqu'on peut les appliquer avec assez de précision, devraient permettre de distinguer encore entre les divers degrés de l'effet d'écran subi par les atomes H liés à un oxygène, suivant le pH (acidité ou alcalinité). On peut prévoir que l'importance de cet effet doit croître avec le pH, ayant la plus grande valeur — 0,6 peut-être — dans les hydroxydes alcalins et la plus faible — qui pourrait ne pas dépasser 0,3 — dans les oxy-acides forts. Ce changement devrait être accompagné d'un allongement de la liaison OH de 0,85 à 1,10 Å. Partant de telles mesures, il sera bientôt possible de rendre compte quantitativement des différences entre les liaisons longues (liaisons hydroxyles) de 2,85 à 2,75 Å, observées dans les cristaux alcalins et neutres, et les liaisons courtes (liaisons hydrogène) de 2,65 à 2,4 Å trouvées dans les sels acides et les acides.

Le nombre et la direction des liaisons hydrogène et hydroxyle ont déjà été utilisés pour distinguer la présence de molécules H_2O ou de groupes OH. De cette façon, MEGAW ([9]) a pu montrer que l'Afwillite, silicate de formule $Si_2O_{10}H_4Ca_3$, contient l'hydrogène sous les deux formes précédentes et que cette formule doit s'écrire $(SiO_3OH)_2Ca_3$, 2 H_2O.

L'aptitude à former des liaisons hydroxyle, due à l'attraction électrostatique d'atomes H soumis à un effet d'écran partiel, explique la plupart des caractères des hydrates des sels d'oxyacides, des oxydes et des hydroxydes ([10]) ainsi que ceux des substances organiques à groupes hydroxyles. Les substances de ces diverses catégories comprennent la grande majorité des structures contenant de l'eau de cristallisation. L'eau entre moins aisément dans les halogénures, sauf les fluorures (car le fluor forme des liaisons hydrogène) et à peu près pas dans les sulfures, les phosphures, etc... qui ne peuvent former de liaisons hydrogène. Dans ce mémoire, on discutera principalement la première catégorie, les sels et surtout les sels oxygénés, y compris les acides et les alcalis, bien que l'on fasse une place aux hydrates des sels halogénés et des molécules neutres comme les polyols. La discussion sera limitée aux structures où l'on peut admettre avec vraisemblance la présence de molécules d'eau individualisées, ce qui exclut les hydroxydes et certains sels basiques.

La stabilité des hydrates salins dépend de l'aptitude de la molécule d'eau à agir comme un distributeur de charges électrostatiques (fig. 3).

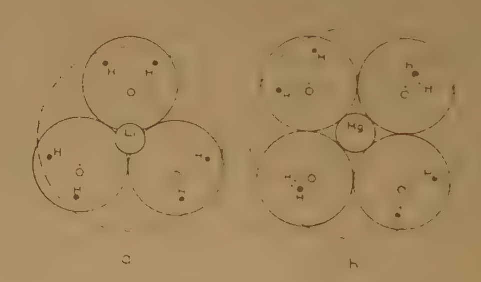


Fig. 3. — Diagrammes d'une section du complexe eau-ion montrant le rôle des molécules d'eau dans la réduction de la densité de surface effective de la charge électrique.
a) $[Li(OH_2)_4]^+$ Charge à la surface de l'ion Li^+ $\approx$ 1, 06 e/A². Charge moyenne à la surface du complexe $\approx$ 0,010 e/A².
b) $[Mg(OH_2)_6]^{++}$ Charge à la surface de l'ion Mg^{++} $\approx$ 0,27 e/A². Charge moyenne à la surface du complexe. $\approx$ 0,014 e/A².

Si un ion positif est entouré de molécules d'eau, il est en fait remplacé par un ion plus volumineux de même charge, donc de densité de charge plus faible. Pour une coordinence égale à 4, la charge d'un ion monovalent est divisée entre huit atomes H, dont chacun porte alors une charge supplémentaire

effective de $e/8$. Pour un ion bivalent de coordinence 6, la charge supplémentaire est $e/6$, de même que pour un ion trivalent de coordinence 9. L'énergie réticulaire est encore diminuée si l'hydrogène de la molécule d'eau coordinée peut servir à former des liaisons hydroxyles avec des ions O. La même idée peut s'exprimer selon les règles de la valence électrostatique de PAULING : la valence globale d'une molécule d'eau devant être nulle, la somme des valences électrostatiques qui la lient à des cations doit être égale à la somme de celles qui unissent ses hydrogènes à des anions. Dans le cas où l'on connaît les structures, ces valences n'ont jamais été trouvées supérieures à 1/4, ce qui donne une valence électrostatique maximum de 1/2 du côté négatif de la molécule d'eau. Pour des électrovalences plus élevées, les molécules se montrent instables et un composé hydroxylé se forme.

La coordination de molécules d'eau autour des cations, principalement autour d'ions petits et fortement chargés, explique le plus grand nombre des types de structures connues d'hydrates. Les seuls autres types connus sont : 1°) ceux dans lesquels la molécule d'eau est liée à des atomes d'oxygène et à d'autres molécules d'eau, comme c'est le cas pour la molécule d'eau supplémentaire des sels $Ni(OH_2)_6\ SO_4,\ H_2O = Ni\ SO_4,\ 7\ H_2O$ ou $Cu(OH_2)_4\ SO_4,\ H_2O = Cu\ SO_4,\ 5\ H_2O$ ou celles des acides hydratés comme $C_2O_2(OH)_2,\ 2\ H_2O$; 2°) ceux où les molécules d'eau sont liées exclusivement à d'autres molécules d'eau, comme c'est le cas pour l'eau qui unit les couches d'argiles du type montmorillonite, ou des couches analogues dans les cristaux de protéines [11]. Le cas extrême se présente dans les cristaux appelés si justement cryohydrates, stables à basse température seulement, dans lesquels la phase continue est représentée par un réseau tétraédrique du genre glace formé de molécules d'eau unies par des liaisons hydroxyle, la structure étant modifiée pour contenir des ions plus volumineux, comme dans $Na\ OH,\ H_2O$ ou des molécules neutres, comme dans $(H_2O)_{23}(Cl_2)_4$.

En conséquence, la classification des hydrates peut entrer dans le même schéma géométrique appliqué à la chimie des cristaux par WEISSENBERG, avec cette différence qu'ici les liaisons ne sont plus ioniques ou homopolaires, mais formées par les liaisons électropolaires hydroxyle ou hydrogène. La séquence est celle indiquée plus haut, commençant par les nésohydrates (N) contenant des molécules d'eau isolées ou en petits groupes, généralement coordinées autour d'un ion. Le groupe suivant — inohydrates (I) — qui contient des chaînes de molécules d'eau, a relativement peu de représentants. Mais le troisième groupe, celui des phyllohydrates (P), avec des molécules d'eau en couches, forme une classe étendue et importante. Enfin, les tectohydrates (T), contenant des réseaux de molécules d'eau, sont représentées par les hydrates stables à basse température et forment un pont entre les hydrates et la structure réticulaire de la glace. Cette classification, que montre le tableau I, demande à être détaillée, particulièrement en ce qui concerne les classes (N) et (P).

Nésohydrates. — Les nésohydrates (N) peuvent se diviser en trois sous-groupes. Dans le cas extrême N(a), l'unité est la molécule H_2O isolée. C'est la classe des zéolites typiques, où la molécule d'eau est placée dans un trou d'une structure réticulaire ionique, par ailleurs stable relativement ou absolument. Tel est, par exemple, l'hydrate $Al\ F_3,\ 1/2\ H_2O$ et la plupart des zéolites, comme la natrolite. Dans ces cas, les molécules d'eau peuvent être enlevées, parfois de manière réversible, sans que la structure soit autrement modifiée. Les conditions qui donnent naissance aux structures zéolitiques sont essentiellement géométriques et concernent l'assemblage compact des parties non aqueuses du cristal. En général, il faut un faible indice de coordination pour obtenir des structures à lacunes assez vastes pour recevoir des molécules d'eau. C'est le cas des silicates acides (tectosilicates), pour lesquels à une composition donnée correspondent plusieurs arrangements cristallins satisfaisant tous aux règles des liaisons ioniques. Certains ont un volume spécifique plus grand que d'autres et sont privilégiés à basse pression. La présence de molécules d'eau tend à stabiliser celles de ces structures qui présentent des lacunes juste assez grandes pour les accueillir. W. H. TAYLOR [12] a montré que lorsque des molécules isolées se rencontrent dans les zéolites, elles sont entourées, soit d'un tétraèdre de deux ions ordinairement monovalents et de deux ions oxygène, soit d'un triangle formé d'un ion ordinairement bivalent et de deux ions oxygène (fig. 4). Un cas particulier de zéolites est fourni par les verres dans lesquels, lorsqu'ils se forment sous pression, des quantités très considé-

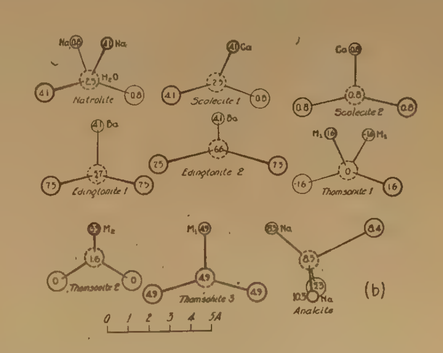


Fig. 4. — Entourage d'une molécule d'eau dans les cristaux de zéolite.

N

N(*a*) Molécules d'eau isolées	N(*b*) Sphères de coordination eau-métal partiellement emplies	N(*b'*) Composés de coordination et hydrates de sels organiques	N(*c*) Sphères de coordination eau-métal entièrement emplies
B_3 40 $AlF_3\ ½\ H_2O$	B_7 4 $Li(OH_2)OH$	B_4 13 $Cu^{IV}Cl_2(OH_2)_2$	B_2 91 $Be(OH_2)_4SO_4$
R_{11} 281 $Al_2\ [(OH)F]_6H_2O$	B_3 98 $Li(OH_2)LiSO_4$	R_{12} 161 $Co^{VI}Cl_2(OH_2)_2$	B_3 124 $Mg(OH_2)_6Cl_2$
R_{11} 373 $CePO_4\ ½H_2O$	A_4 181 $K(OH_2)_2F$	B_1 366 $K_2[CuCl_4(OH_2)_2]$	B_3 127 $Cr(OH_2)_6Cl_3$
R_{11} 405 $KFe_4(OH)_4(AsO_4)_3\ 7H_2O$ Pharmacosidérite	B_4 42 $Na_2(OH_2)CO_3$	R_{11} 417 $(NH_4)_2[FeCl_5(OH_2)]$	B_2 95 $Ni(OH_2)_6SO_4$
B_2 148 $NaAlSi_2O_6 . H_2O$ Analcite	R_{12} 239 $Na_2(OH_2)_2Na(CO_3HCO_3)$	B_6 23 $Ba(OH_2)_4Ni(CN)_4$	B_3 103 $Mg(OH_2)_6(ClO_4)_2$
B_3 168 $Na_2Al_2Si_3O_{10}2H_2O$ Natrolite	A_3 363 $Na_2(OH_2)_6Na(OH_2)_3SbS_4$ Sel de SCHLIPPE	(1) (*) $KNa(OH_2)_3Pt(CN)_4$	B_4 63 $Zn(OH_2)_6(BrO_3)_2$
B_3 171 $NaAl_5Si_5O_{20}Ca_26H_2O$ Thomsonite	R_{12} 252 $Fe(OH_2)_2PO_4$		B_2 102 $Ni(OH_2)_6SnCl_6$
	A_4 412 $Fe_3(OH_2)_4(PO_4)_2$		A_1 88 $Mg(OH_2)_6(C_6H_5SO_3)_2$
	R_{12} 160 $Ba(OH_2)Cl_2$		B_7 19 $KMg(OH_2)_6(Cl, Br)_3$ Carnallite
			B_2 93 $(NH_4)_2Mg(OH_2)_6(SO_4)_2$ Sels de TUTTON
	A_5 845 $Ba(OH_2)(ClO_3)_2$		
B_4 50 $KAuBr_42H_2O$	B_3 111 $Al(OH_2)_6Cs(OH_2)_6(SO_4)_2$ Alun β	B_3 675 $K_2(OH_2)(COO)_2$	B_3 108 $K(OH_2)_6Al(OH_2)_6(SO_4)_2$ Aluns α
B_7 22 $K_2SnCl_4H_2O$	B_7 32 $K_2Mn(OH_2)_4(SO_4)_2$ Manganléonite	A_5 196 $K_3(OH_2)_3[Cr(COO)_2)_3]$	B_3 112 $Na(OH_2)_6Al(OH_2)_6(SO_4)_2$. Aluns γ
B_3 131 $K_3TlCl_62H_2O$		A_5 499 $(NH_4)_3(OH_2)_2[Cr(COO)_2)_3]$	B_2 57 $Sr(OH_2)_8O_2$ Peroxyde de strontium octahydraté
R_{11} 421 $K_4Fe(CN)_63H_2O$		(2) $KNa(OH_2)_4(C_4H_4O_6)d$ Sel de SEIGNETTE	B_7 29 $Nb(OH_2)_9(BrO_3)_3$ Bromate de néodyme ennéahydraté
B_3 100 $[(Pd(NH_3)_4)]Cl_2H_2O$		A_3 416 $KNa(OH_2)_4(C_4H_4O_6)dl$ Racémate de potassium et sodium	
R_{12} 225 $[(Pt(NH_3)_5Cl)]Cl_3H_2O$		(3) $Na_3(OH_2)_3C_6N_6$ Tricyanomélamide de sodium	
A_5 185 $K_4[(RuCl_5)_2O]H_2O$		A_6 227 $Cu_2(CH_3COO)_4(OH_2)_2$	
B_7 25 $K_4[Mo(CN)_8]2H_2O$		A_5 599 $Cu(C_5H_8O_2N_2)_2(OH_2)_2$ Prolinate de cuivre dihydraté	
		R_{11} 624 $Na(OH_2)_2C_{12}H_{22}O_{11}Br$ Bromosucrate de cuivre dihydraté	

Ce tableau contient la liste de 96 types de structures cristallines connues renfermant de l'eau de cristallisation (on n'y a pas inclus les hydroxydes). Les formules sont écrites de façon à mettre en évidence, autant que possible, les liaisons entre les molécules. Lorsque celles-ci sont isolées dans des structures rigides, comme dans les classes N(*a*), N(*d*), N(*e*), I(*a*) et P(*a*), et lorsqu'elles forment des groupes cohérents de configuration analogue à la glace, comme dans les classes I(*b*), P(*b*) et T, on les a notées H_2O. Lorsqu'elles sont coordonnées autour d'un cation, comme dans les classes N(*b*), N(*b'*), N(*c*), N(*d*), I(*a*) et P(*a*), on les a écrites OH_2, pour indiquer la liaison de l'oxygène au métal.

Dans la plupart des cas, la référence renvoie aux publications classiques : B = *Strukturberichte von Zeitschrift für Kristallographie* ; R = *Structure Reports of the International Union of Crystallography ;* A = *Acta Crystallographica.* Dans chaque cas, la lettre est suivie du numéro du tome et de celui de la page.

(*) Les chiffres entre parenthèses, (1), renvoient aux références du tableau.

	INOHYDRATES I	PHYLLOHYDRATES P	TECTOHYDRATES T
N(*d*) Molécules d'eau en excès sur l'indice de coordination	I(*a*) Molécules d'eau en colonnes ou en canaux	P(*a*) Molécules d'eau en couches liées par des ions	Molécules d'eau formant un réseau continu à 3 dimensions
B_3 102 $Cu(OH_2)_4SO_4H_2O$ Vitriol bleu B_3 105 $Ni(OH_2)_6SO_4H_2O$ B_4 52 $Cd_3(OH_2)_6(SO_4)_32H_2O$ B_5 23 $KB_5O_6(OH)_42H_2O$ Pentaborate de potas. A_4 35 $K[Cr\{(COO)_2\}_2(OH_2)_2]$ 3 H_2O (4) $Ca(OH_2)_6\{(CH_2)_6N_4\}$ Br_2 $4H_2O$ Bromure de calcium hexaméthylènetétramine tétrahydraté A_4 275 $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2SO_45H_2O$ Sulfate de strychnine pentahydraté	B_3 117 $Li^{VI}(OH_2)_3ClO_4$ (5) $Sr^{IX}(OH_2)_6Cl_2$ B_3 97 $CaSO_4$ ½H_2O Plâtre de Paris B_3 151 $CaAl_2Si_4O_{12}6H_2O$ Chabazite (6) $Ca_6\{Al(OH)_6\}_2(SO_4)_3$ $26H_2O$ Ettringite (7) $\{Na(OH_2)_4\}_2Co(SCN)_4$ A_5 286 $Mg_2(OH)_2(OH_2)_3$ CO_3 Artinite A_6 40 $Mg_2(OH)_3(Cl,Br)$ $(OH_2)_22H_2O$ (8) $Mg_5(OH)_2(OH_2)_4Si_8O_{20}$ $4H_2O$. Attapulgite A_6 433 $Ba(OH_2)_2Mn_5O_{10}$ Psilomélane	B_4 47 $Ca(OH_2)_2SO_4$ Gypse A_3 1 $Fe(OH_2)_4\{Fe(OH_2)_4\}_2$ $(AsO_4)_2$. Symplesite (12) $Sr(OH_2)_5Ni(CN)_4$ (13) $MoO_2(OH)_2H_2O$ (14) $Mo_6Cl_8\{Cl_4(OH_2)_2\}$ $6H_2O$ B_2 145 $K(OH_2)_8Ca_4Si_8O_{20}F$ Apophyllite	(18) $6Cl_246H_2O$ (19) $8HCCl_3136H_2O$ (20) $Na(OH)4H_2O$ B_4 56 $H_3PW_{12}O_{40}29H_2O$ A_6 113 $K_6P_2W_{18}O_{62}28H_2O$ (21) $Mo_6Cl_3(OH)_4(OH_2)_2$ $12H_2O$ (22) Lysozyme (23) Virus « Bushy Stunt » de la tomate (24) Virus jaune du navet

N(*e*) Acides hydratés	I(*b*) Molécules d'eau unissant des macromolécules enchaînées	P(*b*) Molécules d'eau en couches liées par des groupes hydroxyles	
A_4 239 HNO_3 H_2O Ac. nitrique monohydr. A_6 152 $OH_3NO_32H_2O$ Ac. nitrique trihydraté B_3 673 $(COOH)_22H_2O$ Ac. oxalique dihydraté R_{11} 575 $(C\ COOH)_2$ $2H_2O$ Acide acétylène dicarboxylique dihydraté R_{11} 578 $(C_2COOH)_22H_2O$ Acide diacétylène dicarboxylique dihydraté A_4 131 $(HCOHCOOH)_22H_2O$dl Ac. racémique dihydr. A_6 104 $P_4N_4(OH)_82H_2O$ Acide phosphonitrique dihydraté	R_{11} 569 $C_{12}H_{25}SO_3H \times H_2O$ Ac. dodécylsulfonique (9) Lactoglobuline (10) Faisceaux de fibrilles musculaires (11) Gels du virus de la mosaïque du tabac	B_6 25 $Ca(UO_2)_2(PO_4)_210.5$-6.5 H_2O. Autunite B_3 527 $(CaNa_2)Al_2Si_6O_{16}5H_2O$ Heulandite B_6 141 $AlSi_2O_5(OH)6$-$0H_2O$ Montmorillonite B_6 145 $Al_2Si_2O_5(OH)_42H_2O$ Halloysite (15) $(MgFe)_3(OH)_2AlSi_3O_{10}$ $4H_2O$. Vermiculite (16) $CaSiO_32H_2O$ Tobermorite (Riversidéite) (17) Ribonucléase A_6 76 Méthémoglobine du cheval	

RÉFÉRENCES DU TABLEAU

(1) F. MONFORT. — *Bull. Soc. R. Liége*, 1942, **10**, 567.
(2) C. A. BEEVERS et W. HUGHES. — *P. R. S.* (A), 1941, **177**, 251.
(3)
(4) A. ADDAMIANO et G. GIACOMELLO. — *Ric. Sci. Ital.*, 1951, **21**, 2121.
(5) A. TOVBORG JENSEN. — *Dansh. Viden Sels*, 1940, **17**, 9.
(6) F. A. BANNISTER. — *Min. Mag.*, 1935, **24**.
(7) F. MACHATSCHKI. — *Ost. Akad. Wiss.*, 1952, **13**, 214.
(8) G. NAGELSCHMIDT. — *Nature*, **142**, 114.
(9) D. CROWFOOT et D. RILEY. — *Nature*, 1938, **141**, 521.
(10) H. E. HUXLEY. — *P. R. S.* (B)., 1952, **141**, 59.
(11) J. D. BERNAL et I. FANKUCHEN. — *J. Gen. Physiol.*, 1942, **25**, 111.
(12) H. LAMBOT. — *Bull. Soc. R. Liége*, 1943, **6**.
(13) I. LINDQVIST. — *Acta Chem. Scan.*, 1950, **4**, 650.
(14) C. BROSSET. — *Arkiv. för Kemi*, 1946, **22** A, **11**.
(15) S. B. HENDRICKS et M. E. JEFFERSON. — *Amer. Min.*, 1938, **23**, 851.
(16) H. F. W. TAYLOR. — *Min. Mag.* (sous presse). J. D. C. MACCONNELL. — *Min. Mag.* (sous presse).
(17) C. H. CARLISLE et H. SCOULOUDI. — *P. R. S.*, A, 1951, **207**, 496.
(18) L. PAULING et R. E. MARSH. — *Proc. N. Acad. Sci.*, 1952, **38**, 112.
(19) STACKELBERG. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1319; CLAUSSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 529, 1425.
(20) HEMILY. — Non publié.
(21) C. BROSSET. — *Arkiv. för Kemi*, 1945, **20** A, 7.
(22) C. H. CARLISLE. — Non publié.
(23) J. D. BERNAL et I. FANKUCHEN et D. P. RILEY. — *Nature*, 1938, **142**, 1075.
(24) J. D. BERNAL et C. H. CARLISLE. — *Nature*, 1948, **162**, 139.

rables d'eau peuvent être contenues sous forme moléculaire, comme le montre la formation de pierre ponce, naturelle ou artificielle, à partir de l'obsidienne vitreuse des volcans. On trouve de semblables lacunes qui peuvent loger des molécules d'eau isolées, dans de nombreuses structures de coordination, par exemple dans $Pt(NH_3)_4Cl_2$, H_2O (S. B. III, p. 100) et dans les clathrates organiques tels que ceux que forme le quinol. (*)

Les principales divisions des nésohydrates N(*b*), N(*c*) et N(*d*) comprennent des structures dans lesquelles partie ou totalité des molécules d'eau sont directement coordonnées à un atome métallique. Les divisions correspondent au fait que le nombre de molécules d'eau est inférieur (*b*), égal (*c*) ou supérieur (*d*) à la coordinence de l'ion positif pour l'eau. Le second cas (*c*) est le plus simple : toutes les molécules d'eau forment un polyèdre de coordination autour de l'ion métallique et aucun autre ion ne lui est coordonné. Le cation fonctionne alors comme un gros ion hydraté. La coordinence varie depuis 4 pour Be^{2+} (S. B. II, p. 92) et Li^+, en passant par 6 (nombre le plus fréquent ; exemple : $(ClO_4)_2 Mg(OH_2)_6$ S. B. III, p. 103) jusqu'à 8 pour Sr^{2+} et 9 pour Nb^{3+}. Si l'anion est oxygéné, comme SO_4^{--}, BrO_3^-, des liaisons hydroxyles se forment entre chaque molécule d'eau et deux atomes O de l'ion. Si l'anion est un halogène simple ou complexe comme $SnCl_6^{--}$, seules des considérations d'encombrement semblent déterminer la structure. Le mode de liaison de la molécule d'eau à l'atome métallique varie naturellement selon le caractère chimique de celui-ci. Pour les alcalins et les alcalino-terreux, les énergies mises en jeu semblent purement électrostatiques et les molécules se disposent suivant leurs répulsions mutuelles, donnant des tétraèdres ou des octaèdres de coordination. Dans le cas d'une coordinence 8, dont $Sr(OH_2)_8O_2$ donne l'exemple, le polyèdre de coordination n'est pas un cube, mais un antiprisme d'ARCHIMÈDE, ce qui montre que seules les forces électrostatiques entrent en jeu. L'ion Sr^{2+} à coordinence 9 se rencontre dans l'inohydrate $Sr(OH_2)_6Cl_2$.

L'indice de coordinence est souvent inférieur au maximum que puisse avoir l'ion. En fait, ce n'est que pour les ions petits et fortement chargés, comme Mg^{2+} et Al^{3+}, que ce maximum est atteint. Pour les alcalins et Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, 6 est le nombre courant. Un cas remarquable est celui de l'alun de potassium ordinaire $KAl(SO_4)_2$, 12 H_2O (S. B. III, p. 109) : il y a un octaèdre de molécules H_2O (longueur de l'arête 2,77 Å) autour des ions Al^{3+} et un autre (longueur de l'arête 4,15 Å) autour de l'ion K^+ qui pourrait être entouré de deux fois plus de molécules H_2O.

(*) Les références S. B. renvoient aux Strukturberichte.

Pour les métaux de transition et certains métaux du groupe B, tels que Cu, Zn ou Hg, les molécules d'eau sont maintenues par des liaisons de valence en relation avec les niveaux électroniques incomplets, comme le montrent leur spectre d'absorption et leurs propriétés magnétiques. Dans certains cas, en particulier dans les sels de cuivre, la structure cristalline le montre également : les molécules coordonnées sont disposées en carré et non en tétraèdre. Toutefois, la distinction entre les deux modes de liaison n'est pas bien tranchée.

Dans la première subdivision N(*b*), chaque molécule d'eau est reliée à un cation, mais le nombre de ces molécules est insuffisant pour saturer la coordinence de cet ion, soit par suite de la grande taille de celui-ci, soit par suite du petit nombre de molécules d'eau. Cette sous-classe englobe le plus grand nombre des types de structure connus, et constitue la forme normale pour tout hydrate salin ayant trois molécules d'eau au moins par ion métallique. Le cas le plus simple que l'on ait étudié est celui (fig. 5) de

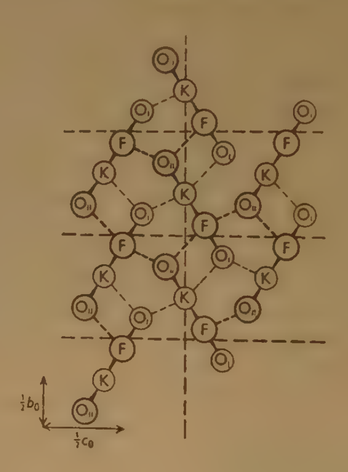


Fig. 5. — Structure du type simple N(*b*) de KF, 2 H_2O

l'hydrate du fluorure de potassium KF, 2 H_2O [13] : les ions K^+ et F^- y sont tous deux entourés d'octaèdres déformés, formés chacun de cinq molécules d'eau et d'un ion de signe opposé. Chaque molécule d'eau est entourée d'un tétraèdre formé de deux ions K^+ et de deux ions F^-, avec lesquels elle forme des liaisons hydroxyles longues (2,79 Å) et courtes (2,61 Å). L'électrovalence moyenne de toutes liaisons dans cette structure est par suite 1/6.

Dans la structure des sels oxygénés alcalins et alcalino-terreux, le polyèdre de coordination qui entoure le métal se compose à la fois de molécules d'eau et d'atomes d'oxygène, mais certains atomes O sont unis au métal par l'intermédiaire des molécules d'eau. Un cas intéressant est celui du passage des aluns α (ou de K) aux aluns β (ou de Cs) ; dans ces

derniers, les six molécules d'eau ne suffisent pas à couvrir la grande surface de l'ion Cs (dont le rayon est 1,69 Å, alors que celui de K est 1,33 Å) et des atomes O des groupes SO_4^{--} lui sont également liés directement.

Le cas des métaux de transition et du groupe B est un peu différent. Les molécules d'eau entrent dans un polyèdre de coordination qui entoure le métal et ne semblent pas jouer un rôle différent de l'halogène ou des autres atomes qui en font aussi partie.

La troisième subdivision des nésohydrates, N(*d*), est celle où l'on rencontre des molécules d'eau, en plus de celles qui sont coordonnées autour des ions métalliques. Ces molécules d'eau supplémentaires agissent comme des chaînons secondaires unis par des liaisons hydroxyles, d'une part aux molécules d'eau coordonnées aux atomes métalliques, de l'autre aux atomes d'oxygène des anions. L'exemple typique est celui du sulfate de cuivre $Cu\ SO_4$, $5\ H_2O$, que l'on peut écrire $Cu(OH_2)_4OH_2\ SO_4$, la cinquième molécule d'eau n'étant pas unie à un atome de cuivre. Une structure analogue est celle de $Ni\ SO_4$, $7\ H_2O$ (S. B. III, p. 105). Un exemple plus compliqué est celui de $K(OH_2)_2, Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2, H_2O$ [14]. Deux molécules d'eau font partie de l'ion complexe chrome III diaquodioxalate. Parmi les molécules d'eau restantes, deux servent à compléter un octet autour de l'ion K^+ et la dernière maintient unis les oxygènes des groupes oxalate et les molécules d'eau du complexe.

Une quatrième subdivision N(*e*), étroitement liée à la dernière, comprend les hydrates des acides et des molécules garnies d'hydroxyles. Dans ce cas,

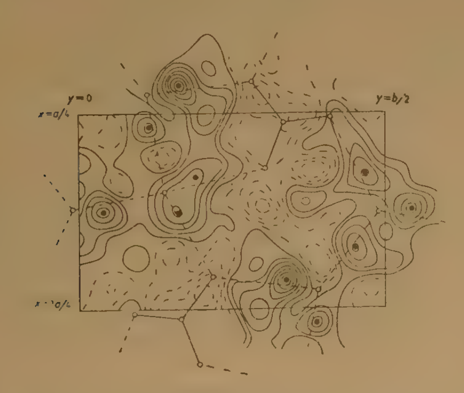


Fig. 6 *a*. — Trihydrate de l'acide nitrique. Projection différentielle montrant la position des atomes d'hydrogène.

toutes les molécules d'eau sont disposées comme les molécules surnuméraires dans N(*d*), en ce sens qu'elles sont maintenues seulement par des liaisons hydrogène ou hydroxyle. Jusqu'à ces tout derniers temps, on ne savait pas bien si les molécules étaient des molécules neutres ou des ions oxonium $(OH_3)^+$ (cf. fig. 6 *a* et *b*). Le succès obtenu par LUZZATI

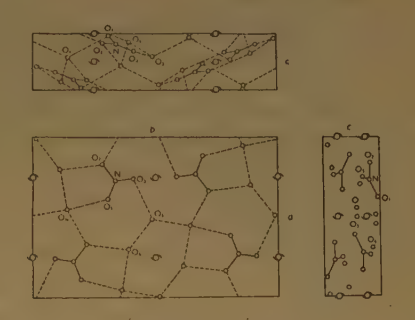


Fig. 6 *b*. — Trois projections de la maille de NO_3H, $3\ H_2O$.

dans la localisation des atomes H a montré que dans le trihydrate de l'acide nitrique, mais non dans le monohydrate, l'une des molécules d'eau est un ion $(OH_3)^+$. Il semblerait, d'après cela, que les ions oxonium ne puissent se rencontrer que dans les hydrates des acides très forts, où la pression des ions H^+ est exceptionnellement forte. Ils ne paraissent pas exister, par exemple, dans le dihydrate de l'acide oxalique. Des analyses plus précises au moyen des rayons X, ou mieux des neutrons, seront nécessaires avant de pouvoir fixer les limites de formation de l'ion $(OH_3)^+$. En l'absence de renseignements précis, il n'y a rien de mieux à faire que de mesurer la longueur des liaisons, d'identifier les courtes (2,4 à 2,6 Å) aux liaisons hydrogène et les longues (2,7-2,9 Å) aux liaisons hydroxyle. Ces données peuvent être vérifiées par les indications fournies par les distances entre l'oxygène et l'atome central, dans les acides oxygénés. Dans un ion oxygéné, ces longueurs sont approximativement égales ; mais dans les sels acides et dans les acides, une ou plusieurs d'entre elles sont nettement plus grandes, ce qui indique la présence d'un groupe OH en rapport avec une liaison hydrogène courte. Par exemple, LUZZATI [1] a trouvé des distances N-O allant de 1,29 à 1,33 Å dans NO_3H anhydre ; de 1,20 à 1,29 Å dans le monohydrate et, dans le trihydrate seul, des liaisons à peu près de même longueur : 1,22 à 1,26 Å.

Inohydrates. — Peu de structures des inohydrates (I), ou hydrates en chaîne, ont été étudiées et celles qui l'ont été diffèrent tant les unes des autres que seule est possible la plus grossière classification. On peut les diviser en deux groupes. Le premier I*a* a une structure rigide et les molécules d'eau y forment des colonnes et des canaux ; dans le second I*b*, les

molécules polymérisées sont maintenues liées par des molécules d'eau. Il est difficile d'établir de distinction tranchée entre les inohydrates et les nésohydrates du type zéolite en plaçant dans la première catégorie des structures où les lacunes occupées par des molécules d'eau forment des canaux continus qui contiennent ces molécules. Telles sont, par exemple, les structures de la zéolite appelée chabazite (Ca Na_2)$_2$ $Al_2Si_4O_{12}$, 6 H_2O et du plâtre de Paris SO_4Ca, 1/2 H_2O ; celles des nombreux cristaux isomorphes de l'alumino-sulfate basique de calcium $Ca_6\,[Al(OH)_6]_2$ $(SO_4)_3$, 26 H_2O (ettringite). Les deux premiers semblent vraiment des zéolites, en ce sens que l'on observe aucun changement de structure lorsqu'on enlève l'eau. La chabazite diffère des zéolites N(*a*) seulement en ce qu'elle contient de l'eau dans des canaux ouverts. Dans l'ettringite, cependant ([15]) les canaux semblent disparaître en partie par enlèvement d'eau, l'axe *a* passant de 11,24 Å à 8,4 Å, tandis que l'axe sénaire *c* suivant lequel sont allongés les canaux demeure constant. Un type différent de disposition des molécules d'eau en colonnes est donné par Cl O_4Li, 3 H_2O (S. B. III, p. 117) : chaque ion Li^+ est au centre d'un octaèdre de molécules d'eau, mais chaque molécule se partage entre deux tels octaèdres, formant des colonnes hexagonales de composition $[Li_2(OH_2)_6]^{2+}$, entre lesquelles sont entassés les ions ClO_4^-. On trouve une structure analogue, où les octaèdres ont des faces en commun, dans Cl_2Sr, 6 H_2O ([16]) ; mais ici chaque cation possède, outre les trois molécules d'eau qu'il partage avec son voisin sur la colonne, trois autres molécules qu'il ne partage pas, ce qui donne au total une coordinence égale à 9. Ces exemples montrent qu'une analyse des structures est nécessaire pour déterminer la vraie coordinence, la formule chimique pouvant être trompeuse.

On trouve une structure où des colonnes d'octaèdres partagent des arêtes et non plus des faces dans Na_2Co $(SCN)_4$, 8 H_2O ([17]) que l'on peut écrire $Na_2(OH_2)_8Co(SCN)_4$. Dans le cas de l'artinite $Mg_2(OH)_2CO_3$, 3 H_2O, on a des doubles chaînes de brucite partiellement hydratée, où les arêtes partagées des octaèdres MgO sont occupées par des ions OH^- et les arêtes extérieures non partagées par OH_2, la charge restante étant équilibrée par celle des ions CO_3^{--}. Cette structure, qui semble caractéristique pour un certain nombre de composés hydratés du magnésium, explique bien leur aptitude à former des agrégats en fibres et par suite à se comporter comme des ciments (fig. 7).

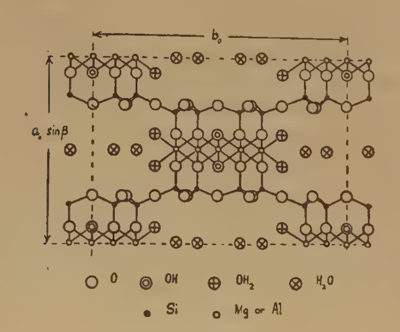


Fig. 7. — Structure schématique de la palygorskite. Structure complexe I(*a*).

Un arrangement du même genre se rencontre dans les composés organiques fibreux ou micellaires I*b*. On ne l'a étudié dans aucun composé vraiment cristallisé de cette sorte, mais on l'a observé dans une telle diversité de structures para-cristallines, qu'il semble bien être la règle pour tous les corps de ce genre. Le trait commun à ces structures est l'équidistance de fibres parallèles, formant un réseau hexagonal. La première structure de ce genre a été trouvée sur les solutions de virus de la mosaïque du tabac ([18]) où la distance entre les fibres varie de 150 à 400 Å (fig. 8) ; mais on l'a rencontrée depuis

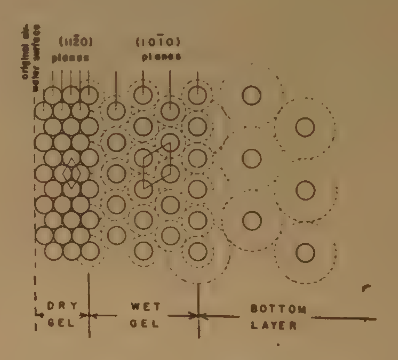


Fig. 8. — Trois stades d'hydratation des gels de virus de la mosaïque du tabac. Structure I(*b*) typique.

lors dans les fibres musculaires ([19]) où les distances de $\approx$ 100 Å sont la règle et dans les micelles de l'acide dodécanesulfonique où elles sont 52,8 Å. Dans tous ces cas, sauf peut-être le dernier, la phase aqueuse est dans un état liquide plutôt que cristallisé, mais elle peut transmettre les forces entre particules et par suite contribuer à la stabilité mécanique.

Phyllohydrates. — Les phyllohydrates (P), dans lesquels les molécules d'eau forment des couches, constituent une catégorie relativement bien étudiée et jouent un rôle considérable dans la nature comme dans l'industrie. Bien qu'une classification complète soit prématurée, on en sait assez pour distinguer deux classes principales : l'une où la teneur en eau et les distances entre couches sont fixes ; l'autre où

elles varient. Dans la première de ces classes, P(*a*), nous trouvons le gypse SO_4Ca, 2 H_2O qui est formé essentiellement de couches de SO_4Ca, dans lesquelles les liaisons sont ioniques et fortes, les liaisons entre deux couches se faisant par les molécules d'eau rattachées à l'ion Ca^{2+} de l'une des couches et à l'ion SO_4^{--} de la suivante (S. B. VI, p. 144). N'étaient la disposition en couche et le clivage facile auquel elle donne lieu, cette structure pourrait être classée dans le type N(*a*), car toutes les molécules d'eau entrent dans le polyèdre de coordination de l'ion Ca^{2+}. On trouve un arrangement plus compliqué dans la vivianite, $Fe_3(PO_4)_2$, 8 H_2O, où les couches successives de Fe_2 PO_4, 4 H_2O et Fe PO_4, 4 H_2O sont maintenues entre elles seulement par des liaisons hydroxyle de longueur 2,7 à 3,0 Å. D'autres substances hydratées à structure stratifiée sont courantes, mais tant que leur structure n'a pas été déterminée au moyen des rayons X, on ne sait rien de précis sur les forces qui maintiennent les couches. On a étudié un cas intéressant : celui de l'hydrate de l'acide molybdique MoO_3, 2 H_2O, qui semble l'analogue stratifié des hydrates acides du type N(*e*). LINDQUIST [20] a montré que ce composé contient un réseau à deux dimensions d'octaèdres MoO_6 ayant des sommets communs. Cette disposition, analogue à celle que l'on trouve dans WO_3 et dans les titanates, semble à l'auteur celle de l'ion à deux dimensions MoO_4^{2-} ; il suppose par suite que les molécules d'eau qui unissent les couches forment des ions tétroxonium OH_4^{2-}. L'existence d'un ion aussi instable dans un acide qui n'est pas très fort me paraît douteuse et il me semble chimiquement plus plausible de supposer soit un diacide $MoO_2(OH)_2$, H_2O, soit un monoacide $MoO_3(OH)^-H_3O^+$; mais tant que les positions des atomes H n'auront pas été trouvées, cela reste du domaine de l'hypothèse.

Les phyllohydrates P(*b*) à contenu en eau et à distance réticulaire variables dérivent de la classe P(*a*) simplement en intercalant des couches régulières de molécules d'eau ; mais si certains phyllohydrates comme l'argile montmorillonite le font effectivement avec facilité, d'autres, comme le gypse, ne le font nullement. La succession des couches d'eau constitue deux familles, l'une formée des molécules d'eau liées aux cations des couches anhydres, l'autre joignant seulement les molécules d'eau entre elles. Les premières sont maintenues plus solidement et ne sont chassées qu'à des températures supérieures à 200° C, les premières à des températures qui se rapprochent de 100° à mesure que le nombre des couches croît. Ce nombre constitue une caractéristique des phyllohydrates ; il est exactement entier, comme le montrent les changements brusques d'espacement dans la montmorillonite avec l'hydratation entre 9,6-12,4, 15,3-18,5 Å et de la méthémoglobine du cheval entre 36, 44, 51, 56 Å. Cette régularité montre que l'eau entre les couches n'est pas liquide, mais que les molécules sont dans des positions fixes, comme dans la glace. Cependant, ainsi que le montrent les propriétés de l'hémoglobine dans différentes solutions salines, cela n'exclut pas la pénétration d'ions dans l'espace compris entre les couches et même leur mobilité. Les argiles et les protéines capables de gonflement sont les exemples les mieux étudiés d'hydrates P(*b*) et ne seront pas discutés plus longuement. Cette classe est probablement très nombreuse, bien qu'on en ait étudié peu d'exemples au moyen des rayons X. Parmi ceux-ci se trouvent l'autunite $Ca(VO_2)(PO_4)_2$, 6 1/2-10 1/2 H_2O dont l'espacement fondamental varie de 10,3 à 7,0 Å, le zéolite appelé heulandite $(Ca\ Na_2)(OH_2)_5\ Al_2\ Si_6\ O_{16}$ et la tobermorite Ca Si O_3, 1 1/2-2 1/2 H_2O dont l'espacement fondamental varie de 9,3 à 14,2 Å. La tobermorite (plombiérite, riversidéite, crestmorite) est un silicate de calcium hydraté, auquel semble due la prise des mortiers au silicate de calcium, particulièrement du ciment Portland [21]. Bien qu'elle ait une structure en couche avec teneur variable en eau, ce qui peut expliquer la contraction du béton, elle possède aussi un aspect fibreux qui peut être dû à la présence des chaînes d'octaèdres $Ca(OH)_2$ semblables à ceux de l'artinite. Ce caractère, auquel pourraient bien être dues ses propriétés de ciment, montre qu'elle est intermédiaire entre les phyllo- et les inohydrates.

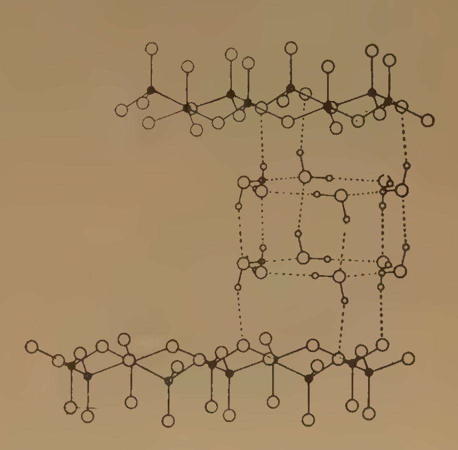


Fig. 9. — Position des molécules d'eau dans la vermiculite. Structure P(*b*) typique.

Tectohydrates. — Dans la quatrième classe d'hydrates, les tectohydrates (T), les molécules d'eau forment une phase continue dans laquelle sont inclus d'autres molécules ou d'autres ions. Par suite, les tectohydrates peuvent être regardés comme

constitués par une forme de glace stabilisée par la présence de molécules étrangères, tout comme les tectosilicates — feldspaths et zéolites — peuvent être considérés comme des formes de silice. Dans les deux cas, une grande variété de structures est possible, parce que l'énergie des liaisons à faible coordination entre le tétraèdre de silicate et les molécules d'eau associées est relativement insensible à l'arrangement strict des atomes. Les structures les plus compactes, celles du quartz et de la glace, sont cependant limitées aux oxydes ou hydrates simples. Les molécules d'eau ont des besoins plus stricts que les tétraèdres des silicates pour former des arrangements locaux avec les atomes ou les ions étrangers. Dans les tectohydrates, les ions positifs sont toujours entourés par un polyèdre de coordination formé de molécules d'eau dont les atomes H sont dirigés vers l'extérieur. Cela doit provoquer une déformation considérable de la structure de la glace, sauf dans le cas d'ions tétracoordinés comme Be^{2+}. Les anions et particulièrement les ions d'oxy-acides auxquels les atomes H des molécules d'eau sont unis par des liaisons hydroxyle, provoquent beaucoup moins de distorsion, ce qui fait que les ions $(OH)^-$ et $(OH^3)^+$ trouvent facilement place dans une structure à liaisons hydrogène ou hydroxyle. Des molécules neutres polaires, comme celles de l'urée, trouvent aussi place aisément. Ce sont les molécules neutres non polaires qui produisent les plus fortes distorsions, car il faut que s'organise une structure régulière à quatre liaisons, de façon à laisser des espaces libres non seulement de molécules d'eau, mais aussi d'atomes d'hydrogène, car ceux-ci doivent être tous absorbés par les liaisons hydroxyle.

Les structures des hydrates de gaz rares et de vapeurs étudiés par Stackelberg (22), Claussen (23) et Pauling (24) satisfont aux conditions précédentes. L'une d'elles a une maille de côté de 12 Å, contenant 46 molécules d'eau et logeant de petites molécules, depuis Ar jusque Br_2, dans des lacunes dont deux sont en dodécaèdres, six en tétracadécaèdres. Une autre, dont la maille a une arête de 17,2 Å avec 136 molécules d'eau a douze lacunes en dodécaèdre pentagonal et huit plus grandes, en hexacadécaèdres, et est capable de loger des molécules de la taille du chloroforme $CHCl_3$ ou de l'iodure de méthyle CH_3I (fig. 10). Dans les deux cas, les molécules d'eau sont disposées approximativement en tétraèdres les unes par rapport aux autres.

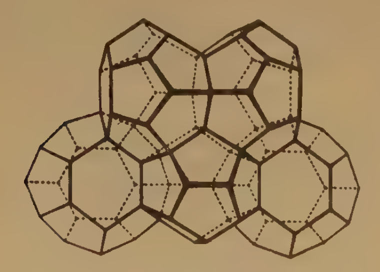


Fig. 10. — Squelette des molécules d'eau dans l'hydrate de chlore, montrant la disposition des atomes d'oxygène. Structure T typique.

La stabilité des tectohydrates permet de mesurer à quel point les ions ou molécules étrangers s'adaptent à la structure de la glace. Lorsque l'adaptation est bonne, il se forme des structures consistant essentiellement en eau, mais stables jusqu'à des températures atteignant 65° C pour SO_4Na_2, 10 H_2O. Lorsqu'elle est mauvaise, seuls se forment des cryohydrates, fondant à basse température (0° pour ClK). La taille de l'ion interstitiel est aussi un facteur déterminant de la stabilité. De très gros ions, en particulier des ions polyoxygénés comme les phosphostungstates, ou bien des ions hydroxylés ou amphotères, comme les acides aminés, les alcaloïdes, les protéines, fournissent des points d'attache solides pour les molécules d'eau et stabilisent les structures du type glace. Dans ce cas, si les molécules étrangères sont à peu près sphériques, les lacunes qui existent entre elles, même lorsque leur arrangement est compact, sont assez grandes pour recevoir des groupes de molécules d'eau disposées comme dans la glace. C'est, par exemple, le cas dans les phosphostungstates hydratés, comme $H_3\ PW_{12}\ O_{40}$, 29 H_2O, que l'on doit plutôt écrire $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $3(OH_3)^+$, 26 H_2O. Une structure analogue paraît être celle de chloromolybdates comme $Mo_6Cl_8(OH)_4(OH_2)_2$, 12 H_2O (25). Si la grosse molécule est entourée de tous côtés par des molécules d'eau, un véritable tectohydrate se forme. Cela semble le cas pour certaines protéines et certains virus étudiés aux rayons X, en particulier dans le lysozyme et dans les virus « Bushy Stunt » (26) et « Turnip Yellow » (27). Dans le dernier cas, la structure de l'eau est assez régulière pour stabiliser une disposition tétraédrique, du type diamant, des particules du virus, la distance entre elles étant de 308 Å et le contenu total en eau de 72 %. Si, d'autre part, les molécules sont fixées côte à côte, il se forme des phyllohydrates comme dans certaines hémoglobines, tandis qu'un accolement bout à bout donne naissance à un inohydrate comme ceux que donnent le virus de la mosaïque du tabac ou l'insuline fibreuse.

On a étudié peu de tectohydrates et on n'a déterminé dans aucun d'eux la position exacte des molécules d'eau. Cela n'est pas étonnant, car les effets de diffraction produits par ces molécules sont généralement masqués par ceux d'atomes plus lourds, tandis que les hydrates où ce n'est pas le cas ont

une structure stable à basse température seulement et leur étude est à ses débuts. Celle des hydrates d'hydroxydes alcalins promet d'être d'un intérêt particulier ; elle montre la présence d'un ion hydroxyle nettement séparé des ions alcalins.

Les tectohydrates cristallins ont pour analogues parmi les substances amorphes les solutions aqueuses de molécules et d'ions. La disposition des molécules d'eau autour des ions et des molécules étrangers est la même dans les deux cas : hydrogènes coordonnés et liaisons hydroxyles pour les types polaires, formation de lacunes avec liaisons hydroxyle pour les molécules neutres. Les molécules d'eau de liaison sont tétracoordinées dans les deux cas. La seule différence est que l'ordre à longue distance de la structure de glace ou analogue n'est plus conservée. Un cas particulier est celui des solutions de très gros ions amphotères d'un diamètre de 100 Å ou plus. Dans ce cas, même lorsque l'ordre à grande distance disparaît, le fait que les molécules sont chargées stabilise des conditions où celles-ci s'agglomèrent à partir de solutions très diluées, dans un état relativement concentré (plus de 2 %) et forment soit des *coacervats* pour des ions amphotères sphériques, soit des *tactoïdes* à orientation mésomorphe pour des ions allongés, soit des gels pour des ions en fibres.

L'étude de la structure des cristaux hydratés peut donc apporter une grande clarté sur le comportement des ions et des molécules en solution, en particulier aux fortes concentrations, où l'effet des molécules d'eau situées dans la première sphère de coordination est le plus grand. Le sujet est mûr pour être repris, car les premières études datent d'une époque où le nombre des structures connues des cristaux hydratés était très petit.

Relations entre structure et propriétés physiques.

Les propriétés physiques d'un hydrate cristallisé ne peuvent être bien comprises qu'en fonction de sa structure et en particulier de la localisation et du mode de liaison des molécules d'eau. Cela se voit par les propriétés mécaniques comme le clivage et la déformation plastique, ou électrique, comme la ferroélectricité. Les propriétés thermiques de ces cristaux ont été très étudiées et mettent clairement en évidence l'importance de la structure. Le comportement d'un cristal hydraté que l'on chauffe dépend beaucoup du type de structure auquel il appartient. les nésohydrates du groupe N(a) et, à un moindre degré, les inohydrates et les phyllohydrates, peuvent perdre de l'eau réversiblement, soit sans changement de structure, comme les cristaux de zéolites N(a), soit en se contractant suivant une ou deux directions, comme dans les classes P(b) et I. Dans tous les cas, un monocristal de l'hydrate se transforme en un monocristal ou en un faisceau serré de cristaux moins hydratés. D'autre part, les cristaux où l'eau est coordinée, N(b) (c) (d), deviennent instables par perte d'eau et se transforment irréversiblement en un type de structure radicalement différent, d'ordinaire sans grande relation avec celle du cristal initial. Par chauffage, un tel cristal ne se contracte pas, mais devient opaque ou tombe en poudre en s'effleurissant.

Les tectosilicates contenant relativement peu d'eau peuvent aussi se comporter de même, mais ceux qui en contiennent davantage fondent en donnant une solution concentrée de même composition et en absorbant une quantité d'énergie du même ordre que celle nécessaire pour fondre la glace. Le tableau II donne les nombres que l'on a pu recueillir. Les tectosilicates contenant beaucoup d'eau, en particulier s'ils renferment de grosses molécules, ont des tensions de vapeur peu différentes de celle de l'eau elle-même ; ils tendent à prendre un état d'hydratation — et par suite un degré de gonflement ou de contraction — en équilibre avec la pression de vapeur à laquelle ils sont soumis. Dans les solutions ioniques, on trouve des relations de dissolution ou de dépôt de sels encore plus compliquées, qui dépendent des effets relatifs des grosses molécules et des ions salins sur la structure de l'eau qui les entoure. Puisque même un cation monovalent peut altérer sensiblement la structure de l'eau sur une distance de l'ordre de 8 Å, il peut en somme occuper le volume d'une molécule dont le poids moléculaire dépasserait 1.000. Les relations entre macromolécules et solutions salines, très étudiées par des méthodes purement thermodynamiques, demandent à être considérées du point de vue des structures de la glace et de l'eau, mais, avant que cela puisse se faire, de nombreuses analyses de structures cristallines sont nécessaires.

Conclusion.

Cette revue générale des cristaux hydratés montre combien a été fait et combien reste à faire dans ce champ de recherches plein d'intérêt. Elle met l'accent sur l'importance de la structure pour l'existence et la stabilité de ces cristaux ; par suite, la détermination des structures est un préliminaire essentiel à l'étude des propriétés physiques et chimiques. Maintenant que les méthodes d'analyse permettent de localiser les atomes d'hydrogène, cette étude doit recevoir une impulsion nouvelle, en particulier depuis que les progrès de la technique ont rendu relativement faciles les études à basse température. Sur ces bases, on devrait pouvoir approfondir considérablement notre connaissance de la liaison hydrogène et parvenir à des prévisions qualitatives et même quantitatives des propriétés des corps qui renferment de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 152.
(2) Bernal et Fowler. — *J. Chem. Soc.*, 1933, **1**, 515. *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **148**, 29, Part 9.
(3) Pauling. — *J. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2680.
Magat. — *Ann. Phys.*, 1936, **6**, 108.
Fox et Martin. — *Proc. Roy. Soc.* (A), 1940, **174**, 234.
Finback et Viervoll. — *Tidsskr f. Kjemi*, 1943, **3**, 36.
Coulson. — *J. de Chim. Phys.*, 1949, **46**, 198.
Bjerrum. — *Fys Tidsskr*, 1950, **71**, n° 3-4.
Coggeshall. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 978.
Pople. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1950, **202**, 323.
Lennard Jones et Pople. — *P. R. S.* (A), 1950, **202**, 166 ; (A), 1951, **205**, 155 ; (A), 1951, **205**, 163.
Kellner. — *Rep. Pr. Phys.*, 1952, **15**, 1.
Forslind. — *Sven Fors Cement och Beton*, 1952, **16**.
(4) Shull, Wollan, Morton et Davidson. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 842.
Wollan, Davidson et Shull. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1348.
(5) (6) B. K. Vainshtein et Z. G. Pinsker. — *Doklady Acad. Nauk, S.S.S.R.*, 1950, **72**, n° **1**, 53-56.
(7) Finback et Norman. — *Acta Chem. Scan.*, 1948, **2**, 813.
Abrahams, Robertson et White. — *Acta Cryst.*, 1949, **2**, 233-238.
Shoemaker, Donohue, Schomaker et Corey. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2328.
Mathieson, Robertson et Sinclair. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 245-251.
Kasper, Zucht et Harker. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 436.
Cochran. — *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 81.
(8) *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 260.
(9) *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 477.
(10) Bernal et Megaw. — *P. R. S.* (A), 1935, **873**, 151.
(11) Perutz et coll. — *P. R. S.*, A, 1947, **191**, 83.
(12) *P. R. S.*, A, 1934, **145**, 80.
(13) *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 181.
(14) J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening. — *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 35.
(15) F. A. Bannister. — *Min. Mag.*, 1936, **24**, 325.
(16) A. Tovborg Jensen. — *Danske Videns Sels*, 1940, **17**, 9.
(17) F. Machatschki. — *Ost. Akad. Wiss.*, 1952, **13**, 214.
(18) Bernal et Fankuchen. — *Amer. J. Physiol.*, 1942, **25**, 111.
(19) Huxley H. E. — *P. R. S.* (B), 1952, **141**, 59.
(20) Lindqvist. — *Acta Chem. Scand.* 1950, **4**, 650.
(21) H. F. W. Taylor. — *Min. Mag.* (sous presse).
(22) Stackelberg. — *Naturwiss.*, 1949, **36**, 327-359 ; *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1319.
(23) Claussen. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 529, 1425.
(24) Pauling. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1952, **38**, 112.
(25) C. Brosset. — *Arkiv. f. Kemi*, 1946, 1945, 20 A, n° 7, 22 A.
(26) Bernal, Fankuchen et Riley. — *Nature*, London, 1938, **142**, 1075.
(27) Bernal et Carlisle. — *Nature*, London, 1948, **162**, 139.

DISCUSSION

M. Ubbelohde :

De l'exposé de M. Bernal, surgissent trois questions qui doivent guider notre discussion :

1) La distinction entre liaison hydrogène et liaison hydroxyle est-elle encore utile ? Numériquement, la distinction est bien claire, mais les propriétés de la liaison justifient-elles cette dualité de nomenclature ?

2) Y a-t-il une évidence nette pour un changement de l'état de valence de l'atome d'oxygène dans l'eau ? Considérons, par exemple, le changement d'orbitales en passant de NH_3 à NH_4^+. Y a-t-il un changement correspondant en passant de OH_2 à OH_3^+ ? Si oui, il doit apparaître une énergie d'activation dans la réaction :

$$H^+ + OH_2 \rightarrow OH_3^+$$

qui peut être reliée à l'énergie d'activation caractérisant la migration des ions H^+ en solution.

Une autre modification possible de l'état de valence doit arriver si H_2O peut former de véritables liaisons de coordination, $H_2O \rightarrow M$ par exemple, avec quelques-uns des ions métalliques M des éléments de transition. Dans de tels cas, les données magnéto-chimiques peuvent nous renseigner utilement.

3) En ce qui concerne les températures de fusion des cryohydrates, il faut considérer que l'eau elle-même a une structure quasi-cristalline, près du point de fusion. Ceci complique toute relation pouvant exister entre structure géométrique et point de fusion.

M. Bauer :

1) En ce qui concerne les travaux de Luzzati sur l'acide nitrique hydraté et de Hemily sur la soude hydratée et en particulier sur l'existence de l'ion H_3O^+, je me demande si la précision actuelle des mesures aux rayons X conduit à une certitude et s'il ne faut pas attendre les conclusions d'autres méthodes expérimentales : diffraction de neutrons, infrarouge, résonance magnétique.

2) Pour la nomenclature des liaisons H, je crois bien que l'on trouve une série quasi-continue de distances O-O et de bandes OH infrarouges ou Raman, et je ne vois pas où l'on peut faire une coupure.

M. Hasted :

La structure du collogène et (probablement) de la gélatine solides qui, d'après M. Bernal, ressemble à celle de la glace, soulève une difficulté pour expliquer que la gélatine solide et une solution liquide diluée de gélatine présentent une absorption de relaxation identiques dans le domaine des microondes.

Réponse de M. Bernal à MM. Bauer et Hasted.

Dans l'image que je me fais de la structure des gels, je reconnais que les filaments du gel ne sont fixés les uns aux autres que par des points de contact assez éloignés. En conséquence, non seulement le liquide interstitiel, mais même la plus grande partie des molécules fibreuses, se comportent comme s'ils étaient libres à l'égard de toutes mesures physiques, sauf celles de déplacements lents mécaniques.

A la question que pose M. Bauer, je répondrai qu'il existe deux méthodes analytiques de fixer la position des atomes d'hydrogène dans les cristaux. L'une, indirecte, en se basant sur la longueur des distances entre atomes d'oxygène ou d'azote et en postulant l'existence de liaisons hydroxyliques ou d'hydrogène. Cette méthode est, je l'admets, dans plusieurs cas insuffisamment précise étant donné la possibilité d'erreur dans les mesures des positions atomiques. La deuxième méthode, plus récente, évite cette ambiguïté en se basant sur la différence entre observations et calculs d'intensité qui révèle les électrons dépendant des atomes d'hydrogène. Comme je l'ai dit ce matin, cette méthode révèle non seulement la position, mais la charge effective du noyau de l'hydrogène dans les composés. C'est sur une telle évidence que se base l'affirmation de Luzzati de l'existence de l'ion d'oxonium dans l'acide nitrique hydraté.

En répondant à M. Mecke, je rappelle que ce qu'on mesure avec cette méthode est une répartition de densité électronique dont la valeur absolue est fonction de la précision des mesures, mais par contre, comme Cochran l'a montré, la densité *relative* des électrons qui environnent les atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone et ceux qui sont attachés aux atomes d'oxygène est bien établi, et il en ressort que les derniers ont une charge effective d'à peu près un demi-électron.

LA POSITION DES ATOMES D'HYDROGÈNE DANS LA GLACE

par P. G. OWSTON
(I.C.I. Research Fellow, University College, London)

RÉSUMÉ

On considère certaines conséquences possibles d'un travail récent de BJERRUM sur l'énergie d'interaction des molécules d'eau dans la glace. La stabilité maximum du cristal est atteinte lorsque les atomes d'hydrogène des molécules voisines sont aussi éloignés les uns des autres que possible. On décrit une structure dans laquelle les atomes d'hydrogène sont à des positions fixes et satisfont à cette condition de stabilité maximum. Cette structure a une symétrie monoclinique et n'a pas de centre de symétrie, mais le témoignage de la diffraction des neutrons et des rayons X n'est déterminant ni pour ni contre l'existence de cette symétrie. Sa stabilité est si petite vis-à-vis d'arrangements plus désordonnés que son existence est improbable à des températures voisines du point de fusion.

On décrit la détermination de la distribution de la densité électronique dans la glace à environ — 10° C, en insistant particulièrement sur les approximations et les hypothèses faites. On trouve près de chaque atome d'oxygène quatre maxima de la densité électronique correspondant à peu près en position et en grandeur à ceux qu'exige la structure « statistique » ou « demi-hydrogène ». Une analyse plus détaillée est rendue impossible à cette température par la grande amplitude des oscillations thermiques.

Bien que les traits généraux de la structure cristalline de la glace soient connus depuis de longues années, il a toujours fallu déduire la position des atomes d'hydrogène de témoignages quelque peu indirects. On peut résumer de la manière suivante les conclusions auxquelles on est arrivé de cette manière ([1]).

Chaque molécule d'eau forme quatre liaisons hydrogènes égales de 2,76 Å de long avec ses quatre plus proches voisines disposées en tétraèdre. Ses deux atomes d'hydrogène ne peuvent se trouver que dans deux de ces quatre directions ; mais si un atome d'hydrogène ne subit de forces notables que des deux atomes d'oxygène les plus proches (l'un à 1,0 Å, l'autre à 1,76 Å), il n'y a pas de raison pour que les deux atomes d'hydrogène d'une molécule se trouvent dans deux quelconques de ces quatre directions plutôt que dans deux autres. Tous les arrangements possibles de molécules d'eau dans lesquels un atome d'hydrogène et un seul est situé entre chaque paire d'atomes d'oxygène voisins sont donc également probables. Il résulte de cette distribution désordonnée que la glace doit avoir une entropie de 0,805 u. e., valeur qui a été confirmée par l'expérience ; et, dans les expériences de diffraction, elle doit paraître avoir la symétrie hexagonale P 6_3/mmc (C6/mmc) et consister en molécules contenant un atome d'oxygène et quatre « demi-hydrogènes » — la « structure statistique ».

N. BJERRUM ([2]) a maintenant montré que les forces exercées l'un sur l'autre par les atomes d'hydrogène ne sont pas négligeables. Les positions prises par les atomes d'hydrogène de chaque molécule dépendent donc plus étroitement qu'on ne le supposait des positions des atomes d'hydrogène dans les molécules voisines, et les $\left(\frac{3}{2}\right)^N$ arrangements possibles (dans un cristal contenant N molécules), ne sont ni également stables ni également probables. S'il en est ainsi, l'entropie résiduelle de la glace doit être plus petite que celle calculée par PAULING et son apparente confirmation expérimentale a dû être sujette à des erreurs plus grandes qu'on ne supposait.

Les calculs de BJERRUM donnent la possibilité d'estimer les stabilités relatives de différents arrangements d'atomes d'hydrogène, et cela a conduit à essayer de trouver l'arrangement le plus stable possible. Si l'on ne considère que les forces entre les molécules qui sont le plus rapprochées, la plus grande stabilité est atteinte lorsque les atomes d'hydrogène de chaque molécule sont aussi éloignés que possible de ceux des molécules voisines ; dans la notation de BJERRUM, cela ne comprend que les configurations ms_1, cs_1, et cs_2.

Très peu d'arrangements semblent satisfaire cette condition et jusqu'ici on n'a trouvé qu'un ensemble de douze. Par rotation des axes a et b d'angles multiples de 60° et par déplacement de l'origine des coordonnées de (000) à $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, on peut montrer que tous ces arrangements sont cristallographiquement équivalents à un seul. On peut le voir sur la figure 1 ; c'est un arrangement qui se répète périodiquement et dont la maille unitaire a une symétrie monoclinique du groupe spatial Pc, de dimensions $a = 4{,}51$ Å, $b = a\sqrt{3} = 7{,}81$ Å, $c = 7{,}35$ Å, $\beta = 90°$. Ces dimensions sont les mêmes que celles de l'équivalent orthohexagonal de la maille unitaire hexagonale, du

groupe spatial P 6_3/mmc, a = 4,51 Å, c = 7,35 Å, qui est très commode lorsqu'on ne considère que les atomes d'oxygène. Cette maille monoclinique con-

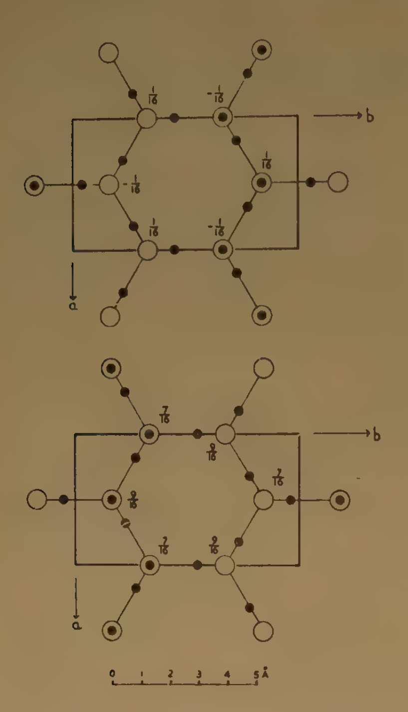


Fig. 1. — Structure monoclinique hypothétique de la glace. Les deux couches se trouvent à z = 0 (au-dessus) et z = 1/2 (au-dessous). ○ = oxygène. ● = hydrogène.

tient huit molécules et semble être la plus petite maille unitaire possible pour la glace, dans laquelle les positions des atomes d'hydrogène sont fixées (la maille unitaire de l'arrangement décrit par Bernal et Fowler, qui contient douze molécules, est la plus petite dans laquelle la structure complète ait une symétrie ternaire). Un changement d'un des douze arrangements à un autre ne peut avoir lieu facilement parce qu'il impliquerait des mouvements coordonnés des atomes d'hydrogène dans tout un domaine mosaïque.

Dans cet arrangement, les atomes d'hydrogène ne se présentent pas tous en paires symétriques par rapport au centre et le cristal doit donc avoir des propriétés électriques polaires. On n'a pas montré de manière convaincante qu'elles existent dans la glace (voir la note) ; mais c'est un témoignage négatif, et non une preuve déterminante que la structure est incorrecte.

La symétrie monoclinique doit être apparente dans les expériences de diffraction pourvu que les atomes d'hydrogène prennent aussi part à la diffraction. On pourrait aussi bien attribuer la plus grande partie de la diffraction à la structure hexagonale, mais certaines raies de sur-structure caractéristiques de la structure monoclinique et dues à la diffraction par les atomes d'hydrogène seuls, devraient aussi apparaître. On les trouverait facilement dans la diffraction des neutrons, et l'intensité de la diffraction cohérente des neutrons à attendre de la « glace lourde » D_2O a été calculée, à la fois pour la structure

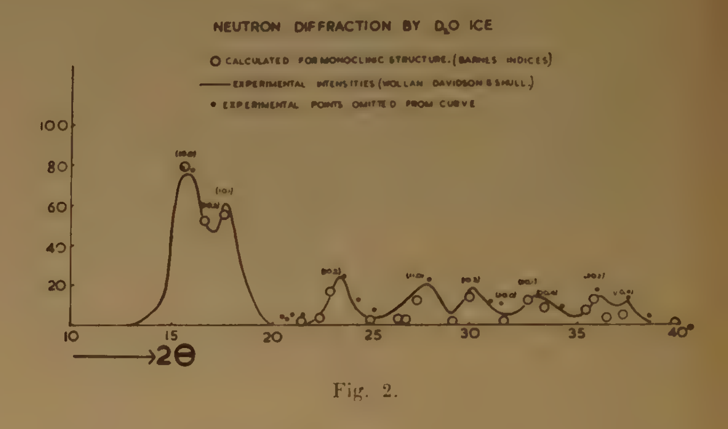


Fig. 2.

monoclinique et pour la structure « statistique » hexagonale. On peut voir les résultats dans les figures 2 et 3 où la courbe expérimentale est celle de Wollan, Davidson et Shull dont on a soustrait le fond. Dans ces expériences, les raies individuelles ne sont pas résolues, et on ne peut décider clairement si les « raies de sur-structure » caractéristiques de la structure monoclinique sont absentes ou présentes. Sur ces

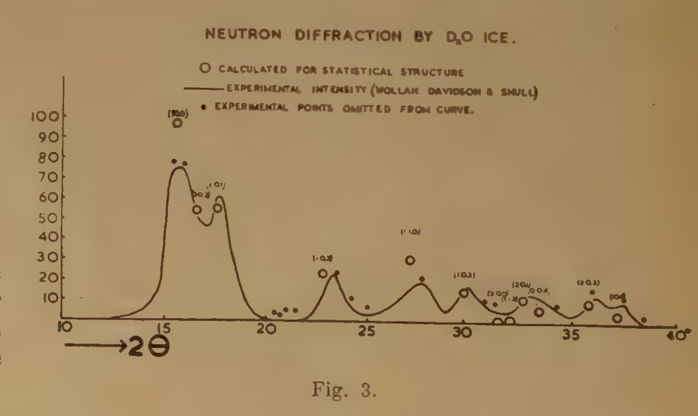


Fig. 3.

figures, les points noirs représentent des mesures négligées par Wollan, Davidson et Schull lorsqu'ils ont dessiné la courbe ; il est possible qu'ils indiquent la présence de raies faibles. L'accord entre

les intensités cohérentes calculées et observées est aussi bon pour les deux structures supposées ; d'autre part, l'intensité de la diffraction incohérente diffuse des neutrons est grande, en accord avec un arrangement des atomes d'hydrogène parfaitement désordonné, comme dans la structure « statistique ».

Les photographies de diffraction de rayons X que l'on peut obtenir sont bien résolues, mais les raies de sur-structure monoclinique prédites ne sont pas visibles. Il se peut qu'elles soient encore plus faibles qu'on ne les attendait, et qu'elles soient visibles si on faisait des poses assez longues. Nous verrons plus tard qu'une deuxième explication possible, à savoir que les atomes d'hydrogène ne diffusent pas les rayons X, est incorrecte. Une troisième possibilité est que la distribution électronique de la molécule d'eau est très peu influencée par la position des noyaux d'hydrogène.

La quatrième explication, et la plus probable, de l'absence de réflexions des rayons X caractéristiques de la structure monoclinique est que celle-ci est une structure idéale qui en fait n'est pas atteinte. Bien que ce soit l'arrangement le plus stable possible (à l'intérieur des limites des hypothèses faites pour le déterminer), il ne diffère du moins stable arrangement possible que de 1 kcal/mole. Il pourrait être atteint à de très basses températures s'il avait le temps d'atteindre l'équilibre ; malheureusement, nous savons très peu de choses sur la glace à très basse température. A des températures voisines du point de fusion, cet arrangement se déferait cependant en un arrangement beaucoup plus désordonné. Il pourrait y avoir un ordre local dans le cristal, mais son effet sur les expériences de diffraction serait le même que celui de la structure statistique.

Si nous supposons, par manque de bonne preuve du contraire, que les réflexions de sur-structure et les propriétés électriques polaires sont absentes, on peut prendre pour la glace une symétrie du groupe spatial hexagonal, P 6_3/mmc (C 6/mmc) et on peut étudier plus à fond la distribution électronique réelle du cristal. On connaît actuellement des techniques pour préparer de petits monocristaux à point de fusion bas et pour enregistrer sans grande difficulté leur figure de diffraction des rayons X. Le calcul d'une carte de densité électronique (avec les densités exprimées en unités arbitraires) est ensuite facile à faire, puisque les positions des atomes d'oxygène qui sont les principaux centres diffusants et qui déterminent les phases des coefficients de FOURIER ou des facteurs de structure sont connues avec précision (4).

Le rapport entre les unités arbitraires et les unités absolues de densité électronique, ou « facteur d'échelle » pourrait en principe être déterminé par l'expérience, mais on essaie rarement de le faire parce que cela demande une connaissance précise des intensités relatives des faisceaux de rayons X incident et réfléchi, des dimensions du cristal et de son coefficient d'absorption pour les rayons X utilisés. La méthode qu'on adopte d'habitude est de prendre le rapport entre les facteurs de structure observés (en unités arbitraires) et les facteurs de structure calculés pour une structure d'essai vraisemblable (en unités absolues). Dans les deux cas, il faut faire certaines hypothèses dans les calculs. Premièrement, que l'on connaît la distribution des électrons autour des atomes et deuxièmement que l'on connaît l'effet des vibrations thermiques sur chaque réflexion de rayons X. Dans ce travail, nous avons employé les distributions données par BRINDLEY et JAMES (5) et nous avons supposé que l'amplitude des vibrations thermiques est la même pour tous les atomes et toutes les directions dans le cristal. Cette hypothèse a besoin d'être justifiée pour chaque structure particulière : dans le cas de la glace, les propriétés élastiques (1) montrent que l'amplitude de la vibration varie peu avec la direction dans le cristal pour de grandes ondes de forte amplitude, et bien que les atomes d'hydrogène puissent se déplacer plus que les atomes d'oxygène pendant les oscillations de rotation des molécules, leur contribution à la diffraction des rayons X est relativement petite.

Pour trouver la structure, nous avons ainsi simplement à prendre l'équation :

$$\alpha (F_{hkl})_{obs} = (F_{hkl})_{calc} \exp \left[- B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

pour chaque réflexion (*hkl*) des rayons X, où α est le facteur d'échelle, $B = \frac{8}{3} \pi^2 \sqrt{\overline{u^2}}$, $\sqrt{\overline{u^2}}$ étant la racine quadratique moyenne de l'amplitude de la vibration thermique, θ l'angle de BRAGG de réflexion des rayons X, et λ la longueur d'onde des rayons X, et à trouver les valeurs de α et de $\sqrt{\overline{u^2}}$ qui donnent le meilleur accord entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure F_{hkl} pour la structure d'essai considérée. On mesure en général l'étroitesse de l'accord par la petite valeur de :

$$R = \frac{\Sigma \left(|F_{obs}| - |F_{calc}| \right)}{\Sigma |F_{obs}|},$$

les positions des atomes dans la structure d'essai. Les valeurs de α et $\sqrt{\overline{u^2}}$ sont ajustées de façon à rendre R le plus petit possible. A cause de la grande symétrie de la glace, on ne peut obtenir qu'environ 30 termes indépendants pour la projection (o, k, l) considérée, ce qui rend la détermination plus sensible aux erreurs accidentelles, mais permet aussi de découvrir plus facilement les sources d'erreurs systématiques.

La première structure d'essai ne contenait que des ions sphériques (D^-) aux positions données par Barnes [4], ne supposant que les atomes d'hydrogène ne diffusent pas les rayons X. En fait, certaines réflexions caractéristiques montrent que les électrons n'ont pas une symétrie sphérique autour des noyaux d'oxygène. Néanmoins, en choisissant les valeurs $\alpha = 0{,}453$ et $\sqrt{\bar{u}^2} = 0{,}445$ Å, on ne trouvait que 0,09 pour valeur de R, valeur déjà très petite.

La deuxième structure à considérer était la structure « statistique » pour laquelle R a été réduit à 0,072 en prenant $\alpha = 0{,}464$ et $\sqrt{\bar{u}^2} = 0{,}445$ Å. En se servant de ces valeurs, on a soustrait la diffusion calculée due aux atomes d'oxygène seuls de la diffusion observée et on a calculé la synthèse des différences. Les résultats sont donnés dans la figure 4, qui montre la densité électronique associée aux atomes d'hydrogène, en même temps que les erreurs de toutes les opérations précédentes.

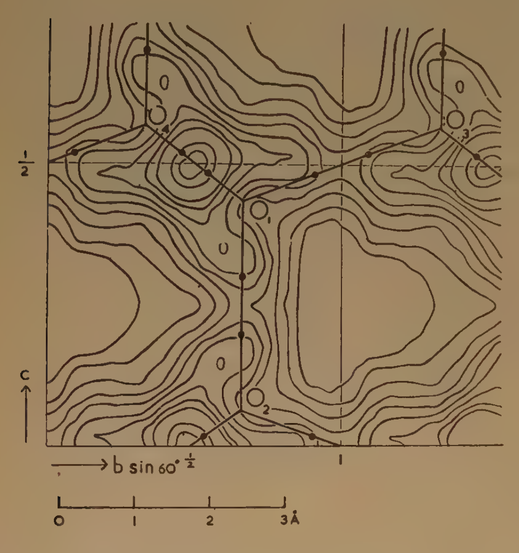


Fig. 4. — Densité électronique de la glace vue en projection suivant l'axe a, après soustraction de la contribution des atomes d'oxygène, en supposant $\alpha = 0{,}464$, $\sqrt{\overline{u^2}} = 0{,}445$ Å. Les lignes de niveau sont à des intervalles de 0,1 él. $Å^{-2}$ et on voit aussi la position des atomes d'oxygène et des « demi-hydrogène » (points noirs) de la structure statistique.

Le trait principal de la carte est l'arrangement des maxima de densité électronique situés près, mais pas exactement situés aux positions des « demi-hydrogène » de la structure statistique. Les liaisons hydrogène intermoléculaire $O_1 — O_2$ et $O_1 — O_3$ qui se trouvent dans le plan de cette projection, quoique chimiquement équivalentes, sont cristallographiquement différentes. Les calculs de densité électroniques suivant ces deux directions sont donc indépendants : l'apparition de maxima de hauteur semblable et aux mêmes distances des atomes d'oxygène dans ces deux directions fournit pourtant la preuve que les maxima sont réels et ne sont pas le résultat accidentel d'erreurs faites en établissant la carte de densité électronique. Les maxima sont en dehors des droites O-O, comme cela a été observé dans d'autres structures contenant des liaisons hydrogène [6]. Dans le cas où les sommets se trouvent sur la droite O-O, ce déplacement apparent n'a pas de signification parce que les sommets sont très larges et que les maxima ne sont pas clairement définis.

On a trouvé ensuite qu'en faisant de légers changements dans les valeurs de α et $\sqrt{\bar{u}^2}$, respectivement 0,436 et 0,460 Å, on réduisait encore le désaccord R jusqu'à la valeur 0,058. On a alors calculé une deuxième synthèse des différences qui est représentée figure 5. Les principales différences de cette figure avec la figure 4 se trouvent sur la droite $O_1 — O_2$, où le minimum au milieu de la ligne a disparu et où les deux maxima sont maintenant confondus en un maximum large se trouvant sur la droite et non à côté. Les maxima le long de $O_1 — O_3$ restent en dehors de la droite, et tous les maxima gardent la même hauteur, environ 0,5 électrons $Å^{-2}$, dans les deux projections.

Pour décider entre les deux groupes de résultats, on a ensuite calculé la densité électronique à attendre des « demi-hydrogène » de la structure statistique. Cela est montré dans la figure 6, qui est beaucoup

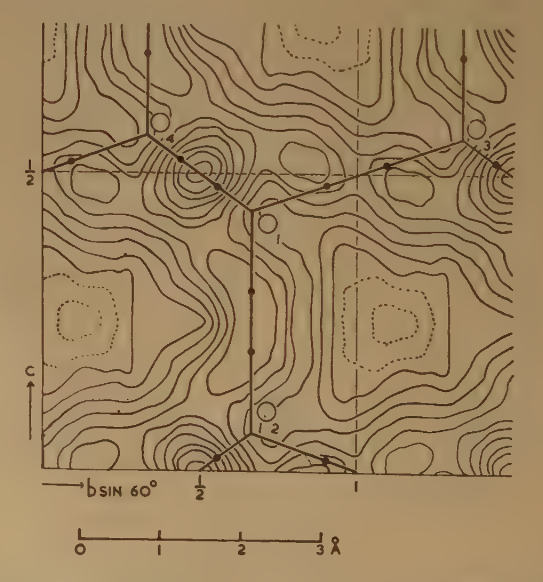


Fig. 5. — Densité électronique de la glace après soustraction des atomes d'oxygène, établie comme la figure 4, mais en supposant $\alpha = 0{,}436$ et $\sqrt{\overline{u^2}} = 0{,}460$ Å.

plus semblable à la figure 5 qu'à la figure 4. On voit un maximum large unique le long de $O_1 - O_2$, un minimum au milieu de $O_1 - O_3$, et les maxima le long de $O_1 - O_3$ légèrement écartés de cette droite ; l'apparition de ces traits dans la figure 5 n'indique donc aucun écart significatif avec la structure « statistique ». Ces calculs montrent aussi qu'il y a peu d'espoir de déterminer avec précision les positions des demi-hydrogène à cette température (environ — 10° C), du fait que la forte agitation thermique rend les maxima si larges que la position du sommet est très mal définie et qu'il y a un recouvrement considérable (au moins en projection) entre les maxima.

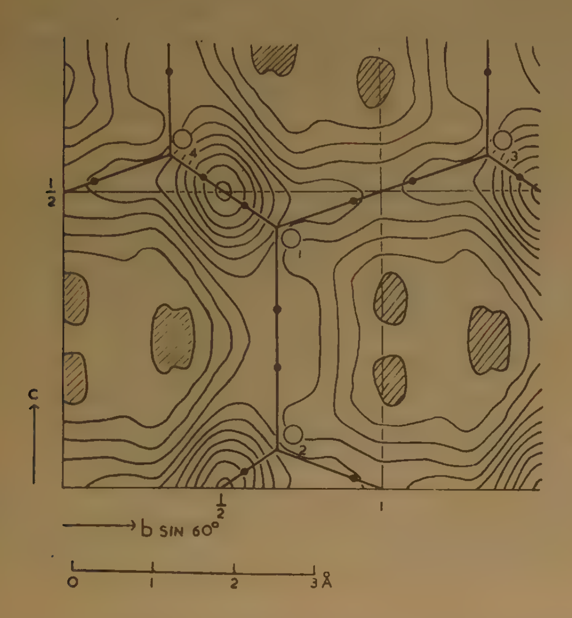


Fig. 6. — Densité électronique de la glace après soustraction des atomes d'oxygène, calculée d'après la structure statistique en supposant $\sqrt{\overline{u^2}} = 0{,}445$ Å.

Certains points de ces résultats restent inexpliqués. Dans les deux cartes expérimentales de densité électronique à la fois les maxima et les minima sont plus grands et définis de façon plus aiguë que dans la carte calculée. D'autre part, les amplitudes de la vibration thermique, 0,455 Å et 0,460 Å sont toutes deux sensiblement plus grandes que les valeurs 0,40 Å calculée à partir de la chaleur spécifique de la glace à basses températures, et 0,41 Å calculée à partir des constantes élastiques de la glace (1). La profondeur des zones négatives, — 0,3 électron $Å^{-2}$ est aussi plutôt grande.

On voit qu'une étude plus détaillée de ce problème exigera de nouvelles techniques pour obtenir des mesures plus précises de l'intensité des rayons X à de très basses températures. Grâce à une agitation thermique réduite, les maxima de densité électronique seront plus clairement définis et on obtiendra plus de termes pour la synthèse de FOURIER ; il sera possible de mesurer directement l'effet des vibrations thermiques sur l'intensité des rayons X au lieu d'utiliser cet effet sous forme d'un facteur quelque peu arbitraire à ajuster de manière à avoir un bon accord.

Bien qu'il soit troublant de trouver de si grandes différences entre deux interprétations des mêmes résultats expérimentaux, surtout quand les deux paramètres variables utilisés dans les deux cas sont si semblables, on trouve certains traits importants dans les deux. Ces traits montrent tout à fait clairement l'existence de maxima de densité électronique à environ 1,0 ± 0,3 Å des atomes d'oxygène le long des quatre directions des liaisons hydrogène (les deux autres liaisons hydrogènes, raccourcies et en surimpression, et qui se trouvent le long de O_1-O_4, sont identiques à celles de O_1-O_3 par symétrie) ; ils se trouvent approximativement sur les lignes O-O et correspondent à peu près en position et en grandeur aux maxima qu'on s'attendait à trouver d'après la structure « statistique » ou « demi-hydrogène ».

NOTE

F. ROSSMANN [*Experientia*, 6 (n° 5), 182 (1950),] a établi que la glace possède un effet piézoélectrique dix fois plus fort que celui de la tourmaline et que cet effet est en général masqué par maclage, mais les deux parties peuvent être séparées de façon à donner deux cristaux actifs. Tous les essais faits antérieurement en vue de découvrir des propriétés polaires n'ont donné aucun résultat ; et l'auteur de cet article a lui-même été incapable de les mettre en évidence dans des cristaux de glace, formés par condensation à partir de la vapeur ou en refroidissant de l'eau liquide : ces cristaux ne portaient aucune preuve de maclage. Il est probable qu'on trouvera l'explication de ces observations discordantes dans les méthodes de préparation et d'essai des cristaux et ces méthodes exigent une étude plus poussée.

RÉFÉRENCES

(1) Pour la liste des références à un travail antérieur, cf. P. G. OWSTON. — *Quarterly Review* (1951), V, n° 4.
(2) N. BJERRUM. — *Dan. Mat. Fys. Medd.* (1950), **27,** n° 1.
(3) E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON et C. G. SHULL. — *Phys. Rev.* (1949), **75,** 1348.
(4) W. H. BARNES. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A 125,** 670.
(5) *Int. Tab. Krist.* (1935), vol. II.
(6) W. COCHRAN. — *Acta Cryst.* (1951), **4,** 376.
V. LUZZATI. — *Acta Cryst.* (1953), **6,** 157.

DISCUSSION

M. Ubbelohde :

1) En décrivant la glace comme une « structure statistique », il importe de développer des techniques pour nous renseigner sur les statistiques qui doivent s'appliquer. On peut envisager un cristal comme composé à chaque instant d'une mosaïque de petits domaines de structure définie, l'analyse aux rayons X nous donnant seulement la structure « moyenne ». En employant la nomenclature d'Ubbelohde et Woodward, devons-nous considérer ainsi la glace comme un « pseudo-monocristal » qui est en réalité un hybride d'unités subcristallines dont chacune a une symétrie inférieure à celle indiquée par les propriétés moyennes de l'ensemble ? Le point de vue opposé consiste à admettre que les protons sont distribués statistiquement au hasard entre les positions possibles, même dans des domaines de dimensions moléculaires. Il se peut que ce cas soit réalisé, mais il doit entraîner l'existence de régions où l'énergie réticulaire est faible.

2) Quel est le temps de relaxation pour toute distribution instantanée des protons parmi les atomes d'oxygène du réseau cristallin ?

M. Wooster :

L'expérience de Kumm (*Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol.*, **A 3**, 1951, 382) montre qu'il est probable que des cristaux de glace condensés sur une surface froide à partir de la vapeur présentent une polarité électrique. Les cristaux détachés de la surface froide portent, en général, une charge positive. Ceci suggère que les cristaux ainsi formés ont une structure polaire.

M. Bernal :

Il faut se rendre compte que l'hypothèse de la répartition statistique des atomes d'hydrogène dans la glace n'implique nullement une incertitude courante de la position de l'hydrogène ou un transfert plus ou moins rapide d'un proton d'un atome d'oxygène à un voisin. Tous les effets que l'on a observé sont compatibles avec une structure de domaine dans laquelle les atomes d'hydrogène occupent des positions fixes et qui changent seulement en passant de domaine à domaine. Les rayons X sont manifestement incapables de montrer l'existence de tels domaines qui devraient être mis en évidence par d'autres méthodes physiques.

M. Steinemann :

Peut-on considérer comme certain que les atomes d'hydrogène sont exactement sur les segments de droite reliant deux oxygènes ?

Réponse de M. Owston à M. Wooster :

1) La grande densité électronique le long des directions $O_1 - O_4$ dans les diagrammes 4 à 6 résulte de la superposition de deux liaisons identiques qui sont superposés dans la projection pour ces cas de projection.

2) Les densités électroniques autour des atomes d'oxygène sont supposés avoir la symétrie sphérique. Ceci était l'hypothèse la plus simple à faire, et notre intention dans ce travail était d'introduire les hypothèses les plus simples et le moins d'hypothèses possibles.

3) La possibilité de l'existence de la piézoélectricité de la glace est une question que nous n'avons pas pu approfondir dans notre exposé. Bien que plusieurs effets d'ordre électrique semblent en connexion avec la structure de la glace, nous n'avons pas actuellement de preuve expérimentale convaincante de l'existence de la piézoélectricité dans la glace.

Réponse de M. Owston à M. Bernal.

Il n'est pas nécessaire d'admettre que les atomes d'hydrogène se déplacent de place en place dans la structure pour rendre compte de l'aspect « statistique » de cette structure déduite des mesures de diffraction des rayons X et des neutrons. Cet aspect peut être stationnaire, résultant d'une moyenne sur un élément de volume grand du cristal. Il faut étudier les propriétés diélectriques du cristal pour arriver à la conclusion que les atomes d'hydrogène peuvent changer de position dans le temps.

Réponse de M. Owston à M. Steinemann.

Les résultats que j'ai présentés aujourd'hui montrent que les atomes d'hydrogène sont situés sur les segments de droite reliant les paires d'atomes d'oxygène. Mais, à cause de la grande amplitude des mouvements thermiques, ce résultat ne peut être qu'approximatif, et l'agitation thermique peut écarter légèrement les atomes d'hydrogène de ces droites.

L'INFLUENCE DES MOLÉCULES D'EAU SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES HYDRATES CRISTALLINS

par W. A. WOOSTER
Cambridge, Angleterre

Je commencerai par indiquer brièvement quelques-uns des différents types d'arrangement présentés par une molécule d'eau dans un cristal. Dans certaines substances comme l'argile humide, beaucoup de molécules d'eau sont dans un état très proche de celui qu'elles ont à l'état libre. La figure 1 montre l'arrangement probable des atomes dans un minéral argileux, appelé halloysite : une couche de molécules d'eau nettement séparées des autres atomes y est visible. Dans quelques cristaux hydratés, l'arrangement des diverses molécules d'eau est très différent. Ce fait est illustré par l'exemple de SO_4Cu, 5 H_2O qui montre trois types différents de molécules d'eau (fig. 2). Un de ces types est attaché à deux autres molécules d'eau et à deux oxygènes de groupes SO_4, le second type est attaché à un ion cuivre, un oxygène et à une molécule d'eau, enfin le troisième est attaché à un ion cuivre et à deux oxygène. Le premier type de ces molécules d'eau est très proche de la molécule non déformée. Un type semblable de molécules d'eau existe probablement dans beaucoup de zéolites. Ceux-ci présentent en général une structure réticulaire d'atomes silice-oxygène comme dans l'analcite, avec des cages qui peuvent contenir une ou plusieurs molécules d'eau sans que cela

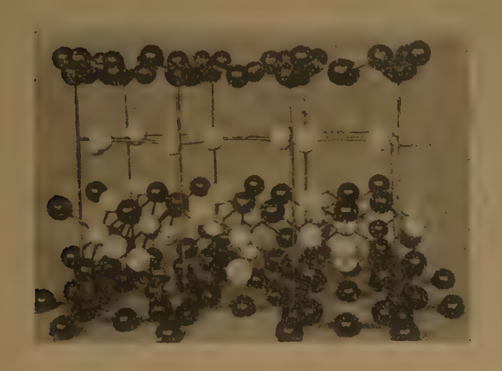


Fig. 1. — Structure de l'argile « halloysite ». Remarquer la couche isolée de molécules d'eau.

modifie d'aucune manière la forme ou le caractère de la cage. Ce type de molécules d'eau se rencontre en général dans des hydrates où six molécules d'eau (ou davantage) entourent l'ion métal positif, par exemple [K, 6 H_2O][Al, 6 H_2O]$(SO_4)_2$ ou [Ni, 6 H_2O], SO_4, H_2O. Dans des molécules d'eau de ce type, il n'y a aucune raison d'ordre structural ou physique pour considérer comme différent l'un de l'autre les atomes d'hydrogène attachés à un même oxygène. Par contre, dans une structure comme celle de l'hydrargillite, $Al(OH)_3$, nous avons de bonnes raisons d'admettre qu'une liaison hydrogène existe entre chaque paire de groupes OH voisins. Ainsi nous devons considérer des transitions telles que la molécule d'eau originelle est modifiée par l'éloignement d'environ 0,3 Å de l'un des atomes d'hydrogène le long de l'axe (O—H) :

$$\overset{H\quad H}{1{,}0 \diagdown\!\!\diagup 1{,}0}_{O} \rightarrow \overset{H\quad H}{1{,}3 \diagdown\!\!\diagup 1{,}0}_{O}$$

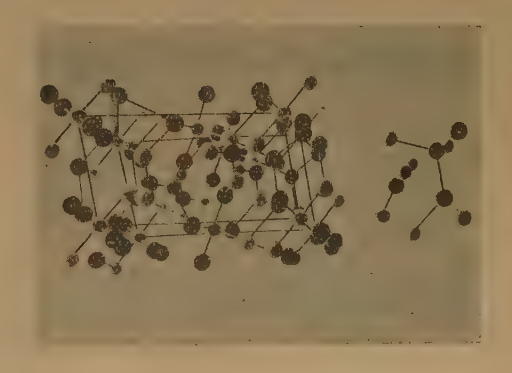


Fig. 2. — Structure de SO^4Cu, 5 H_2O.

Cela constitue un choix arbitraire d'inclure une telle structure parmi les hydrates, mais ce choix est assez logique. Ensuite, nous avons à considérer des exem-

ples comme H_2SeO_3 où plusieurs oxygènes sont liés à deux atomes d'hydrogène par des liaisons hydrogène (A. F. Wells et M. Bailey, 1949). Enfin, nous mentionnons l'exemple de HNO_3, H_2O où l'atome O central est uni à trois liaisons hydrogène (Luzzatti, 1951).

Dilatation thermique. — Nous allons maintenant discuter un certain nombre de propriétés physiques des hydrates, en commençant par la dilatation thermique. Il faut noter qu'aucune propriété physique des hydrates n'est déterminée uniquement par les molécules d'eau. Les ions positifs et négatifs y contribuent chacun et l'effet de l'eau ne peut être évalué qu'en tenant compte de l'effet des autres ions et molécules présents. Ainsi, si nous comparons les coefficients de dilatation thermique de classes variées de substances, nous obtenons l'échelle de valeur indiquée dans le tableau I qui montre que les hydrates sont analogues aux chlorures et sulfates anhydres peu durs.

Tableau I

Valeurs des coefficients de dilatation thermiques

Métaux	5-30	10^{-6}/°C
Silicates	0-15	
Substances ioniques sans dureté	20-60	
Hydrates	20-60	

Lorsque l'arrangement des molécules d'eau est nettement anisotrope, la dilatation thermique est aussi anisotrope. Il en est ainsi dans le gypse, SO_4Ca, 2 H_2O. Les molécules d'eau sont localisées dans des couches parallèles à (010) et le plus grand coefficient de dilatation thermique (42) se mesure dans une direction perpendiculaire à ce plan. Les valeurs correspondant aux directions de ce plan (010) sont 29 et 1,6, la dernière valeur dans la direction de la plus courte distance Ca — S.

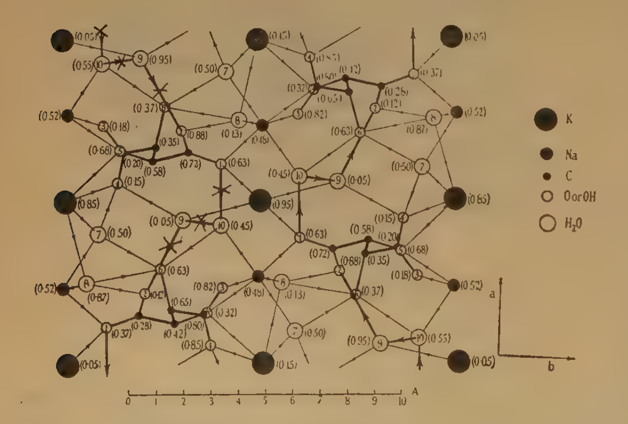


Fig. 3. — Projection sur le plan (001) de la structure du sel de Seignette.

Le sel de Seignette, $NaKC_4H_4O_6$, 4 H_2O joue un grand rôle dans toutes les discussions sur les propriétés physiques des hydrates. La figure 3 montre la projection du contenu d'une maille élémentaire (Beevers et Hughes). Un aspect caractéristique de cette substance est l'existence de chaînes O — H — O — H — O — H... qui peuvent être suivies à travers les molécules parallèles à l'axe [100] comme le montre la figure 4. Le coefficient de dila-

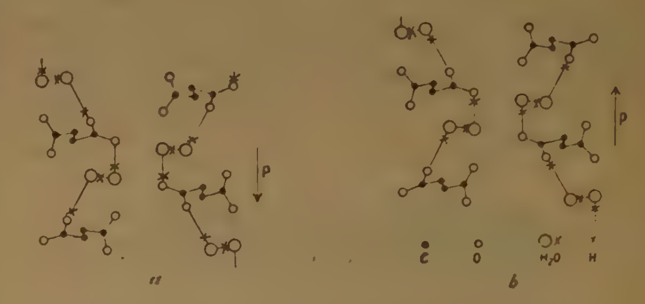


Fig. 4. — Projection sur le plan (001) des chaînes O — H — O — H du sel de Seignette, montrant la relation entre la direction de polarisation P et les déplacements des hydrogènes.

tation dans cette direction est 58 alors qu'il est 35 et 42 respectivement dans les directions [010] et [001] (Vigness I, 1935). Ainsi, les vibrations thermiques produisent une dilatation plus grande parallèlement à ces chaînes que dans les autres directions. L'hydrargillite, $Al(OH)_3$ possède une anisotropie remarquable de dilatation thermique qui est clairement associée à l'anisotropie de structure. Les coefficients principaux dans le plan (010) sont 38 et — 6. Le troisième coefficient, dans la direction de l'axe [010] est 11 (Megaw H., 1933). Le changement de position des atomes en fonction de la température montre que la liaison hydrogène se dilate relativement plus que les autres distances interatomiques et les atomes d'oxygène ont tendance à se déplacer de façon que ceux d'une couche se mettent dans les dépressions entre ceux de la couche voisine, au lieu de rester face à face sous l'influence de la liaison hydrogène.

En ce qui concerne le dihydrate de l'acide oxalique, le travail de Robertson et Ubbelohde (1939) a fait l'objet de l'étude de deux types de dilatation et a mis en évidence leur dépendance de la courte liaison hydrogène. Le changement produit dans les dimensions réticulaires par la substitution du deutérium à l'hydrogène a été déterminé. L'étude en fonction de la température entre 90 et 290° K a permis d'étudier les coefficients de dilatation

principaux. Les résultats sont montrés dans les figures 5 et 6. La substitution de D à H peut être décrite dans le plan (010) par une expansion dans

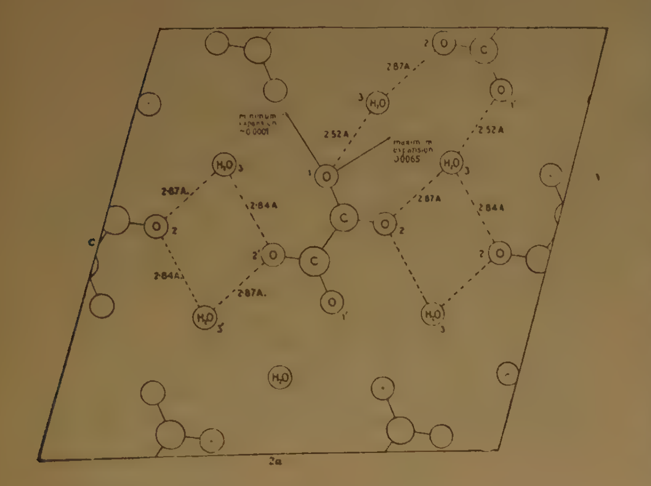


Fig. 5. — Structure du dihydrate de l'acide oxalique. Effet isotopique (substitution de D à H).

une direction et une contraction dans la direction perpendiculaire. L'étude thermique des deux composés conduit à des résultats analogues. Si nous cherchons à rattacher la direction de plus grande dilatation à la structure, nous trouvons qu'elle est à moins de 25° dans chaque cas de l'axe C — C de la molécule et qu'elle est aussi grossièrement parallèle à la direction de la plus courte liaison hydrogène

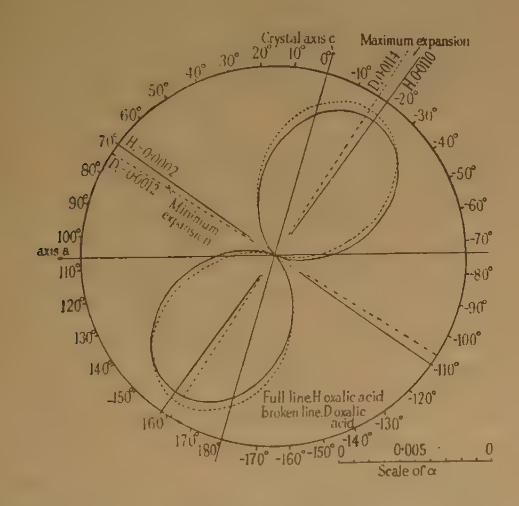


Fig. 6. — Dilatation thermique du dihydrate d'acide oxalique.

(2,52 Å). Robertson et Ubbelohde concluent que la substitution D — H rallonge la courte liaison hydrogène (rallongement relatif de 0,005 H par unité de longueur) et qu'elle raccourcit les longues liaisons hydrogène (de 0,0001 par unité de longueur). En conclusion, nous pouvons dire que l'effet des molécules d'eau du type H_2O ou du type — H — O — H — est d'augmenter la dilatation thermique, celle-ci étant plus importante que dans le cas des substances anhydres normaux du même caractère général.

Piézo- et ferroélectricité. — Les plus importantes applications industrielles des hydrates sont dues probablement à leur emploi comme résonateurs ou oscillateurs piézoélectriques. De gros échantillons de cristaux synthétiques solubles dans l'eau ou non sont produits pour les utiliser comme étalons dans des appareils contrôleurs de fréquence. Un grand nombre de recherches dans beaucoup de laboratoires du monde entier sont faites sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et élastiques de ces cristaux. L'exemple le plus ancien et le plus connu des cristaux de cette série est le sel de Seignette $NaKC_4H_4O_6$, 4 H_2O. Plus récemment, on utilise le tartrate d'éthylène-diamine contenant deux molécules d'eau et le monohydrate de sulfate de lithium. Toutes ces substances sont des hydrates, mais leurs propriétés remarquables sont dues sans doute seulement en partie aux molécules d'eau qu'elles contiennent. La piézoélectricité se rencontre chez un grand nombre d'hydrates et dans des substances anhydres. Les substances piézoélectriques les plus classiques : le quartz, la tourmaline, la blende, le sucre de canne sont toutes anhydres. En effet, la seule condition nécessaire pour faire apparaître les propriétés piézoélectriques est l'absence d'un centre de symétrie dans l'arrangement atomique. Jusqu'à présent, aucune tentative n'a été faite dans le but de calculer les constantes piézoélectriques à partir des données de structure et des constantes de forces atomiques d'un hydrate. Nous devons chercher à découvrir quels caractères de structure déterminent les propriétés électriques caractéristiques. Dans certaines substances piézoélectriques, notamment dans le sel de Seignette, dans le monohydrate de sulfate de lithium, dans le phosphate monopotassique, il est possible qu'un déplacement relatif des atomes d'hydrogène par rapport aux oxygènes est plus ou moins responsable de la polarisation diélectrique importante. Ainsi, dans le sel de Seignette, dans une direction parallèle à l'axe cristallin *a*, nous avons des chaînes d'atomes — O — H — O — H — O — H... courant entre des molécules successives de tartrates. Un déplacement des atomes d'hydrogène dans le même sens par rapport aux oxygène doit développer un moment électrique (voir fig. 4).

Les deux positions stables d'un atome d'hydrogène entre deux oxygènes sont probablement à environ 1,0 Å des atomes d'oxygène, et si un hydrogène passe de l'une des positions stables à l'autre, son déplacement est de quelques dixièmes d'angstrôms. Même si un petit nombre seulement d'atomes H accomplit ce mouvement, le moment électrique ainsi créé par unité de volume est très grand. Dans PO_4H_2K également, il existe des chaînes analogues dans lesquelles le mouvement des hydrogènes dans le même sens entraîne un moment électrique de l'ordre de grandeur observé. Dans la structure de SO_4Li, H_2O, les atomes Li sont entourés de trois oxygènes de groupes sulfates et par une molécule d'eau. Chaque molécule d'eau est à même distance de deux oxygènes de groupes sulfates de sorte que parallèlement à l'axe polaire [010], nous avons des chaînes O — H_2O — O — H_2O —. Dans cet arrangement comme dans les arrangements précédents, tout mouvement coopératif des hydrogènes par rapport aux oxygènes doit entraîner un grand moment électrique. Ainsi, bien que la contribution des molécules d'eau des groupes — H — O — H — au moment piézoélectrique soit encore incertaine, les raisons d'ordre structural sont en faveur d'une contribution importante. Dans son livre récent : *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, MASON donne une liste de 41 cristaux ayant des propriétés piézoélectriques prononcées. De ces 41 cristaux, 21 sont des tartrates et 11 sont des hydrates. Nous avons donc de fortes raisons de penser que l'arrangement caractéristique O — H — O... dans les tartrates, les hydrates et les tartrates hydratés est particulièrement favorable au développement des propriétés piézoélectriques.

Relations quantitatives entre la structure et les constantes physiques. — A côté des considérations qualitatives, nous devons également préciser les grandeurs des coefficients piézoélectriques. Les constantes d_{ij} décrivent la déformation d'un cristal sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Ainsi, d_{14} correspond au changement de l'angle entre les axes X_2 et X_3 pour un champ électrique unité parallèle à l'axe X_1. Les constantes e_{ij} indiquent les polarisations diélectriques produites par une tension d'orientation déterminée.

Sel de Seignette. — Pour ce sel, nous avons :

$$d_{14} = 7.000.10^{-8} \quad d_{25} = -169.10^{-8} \quad d_{36} = 35{,}5.10^{-8}$$

Un champ électrique appliqué le long de la direction des chaînes O — H — O — ... produit un effet bien plus grand qu'un champ appliqué dans une autre direction. Nous avons de même :

$$e_{14} = 1.400.10^{4} \quad e'_{25} = -4{,}7.10^{4} \quad e_{36} = 3{,}4.10^{4}$$

Ainsi, le moment électrique produit le long de l'axe *a* parallèle aux chaînes par un changement d'angle déterminé entre les axes X_2 et X_3 est bien plus grand que les moments correspondants le long des autres axes.

Monophosphate de potassium.

A 0° C, on mesure :

$$d_{36} = 76{,}2.10^{-8} \quad d_{14} = 4{,}2.10^{-8}$$

Ainsi, un champ électrique appliqué suivant l'axe *c*, qui est l'axe des chaînes O — H... produit un grand effet en changeant l'angle entre les axes X_1 et X_2. Un champ parallèle à X_1 ou à X_2, produit un effet faible.

Monohydrate de sulfate de lithium.

Dans le cas de ce cristal monoclinique, il existe huit coefficients d_{ij} dont le plus grand est $d_{22} = -45{,}0.10^{-8}$. La contraction la plus importante se fait suivant l'axe X_2 lorsqu'on applique un champ parallèle à cette même direction X_2.

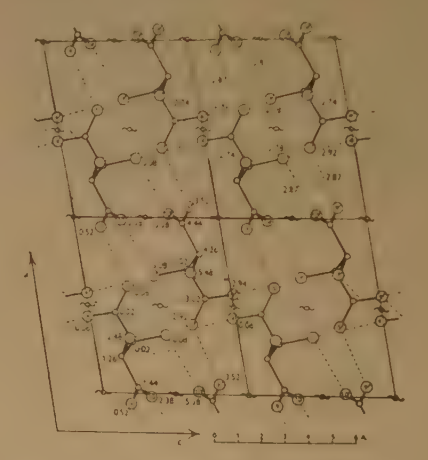


Fig. 7. — Structure de l'acide tartrique. Projection sur le plan (010).

Acide tartrique [*CH(OH)COOH)*]².

Dans cette structure (fig. 7), les molécules sont liées par des liaisons hydrogène qui forment des chaînes grossièrement parallèles à l'axe [20$\bar{1}$] (fig. 8). Nous devons nous attendre à une faible action du champ électrique lorsque celui-ci est perpendiculaire à la direction des chaînes. C'est ce que l'on observe :

$d_{14} = 24.10^{-8}$	$d_{21} = -2{,}3.10^{-8}$	$d_{34} = -32{,}4.10^{-8}$
$d_{16} = 15{,}8$	$d_{22} = -6{,}5$	$d_{36} = +35{,}0$
	$d_{23} = -6{,}3$	
	$d_{25} = +1{,}1$	

Tous les d_{ij} avec $i = 2$ sont petits.

La ferroélectricité. — Les propriétés piézoélectriques se présentent quelquefois sous une forme exagérée, et l'exemple classique est le sel de SEIGNETTE. Dans un domaine limité de température, ce sel et

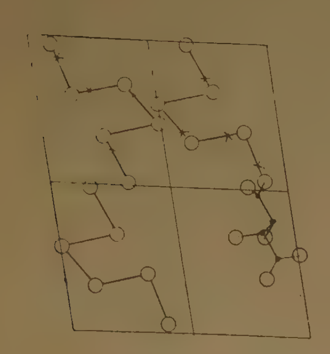


Fig. 8. — Les chaînes dans l'acide tartrique.

quelques autres substances peu nombreuses comme le phosphate monopotassique, mais pas les autres hydrates, présentent une polarisation diélectrique spontanée. Cette propriété est liée étroitement aux conditions de forte piézoélectricité, même en dehors du domaine de température de la ferroélectricité. La polarisation spontanée du sel de SEIGNETTE peut être supprimée facilement en substituant au potassium, même à un faible pourcentage, un autre cation monovalent. La ferroélectricité n'est, par contre, pas affectée par la substitution de deutérium à l'hydrogène. Une telle polarisation spontanée se présente aussi dans des substances anhydres telles que le titanate de baryum TiO_3Ba.

Tous ces faits semblent indiquer que les molécules d'eau jouent un rôle limité dans la production de la polarisation spontanée. Cependant, de la relation étroite entre les grandeurs des d_{ij} et l'orientation des chaînes O — H..., il nous semble probable que les molécules d'eau doivent jouer un rôle considérable dans la production de la polarisation, bien que les autres ions présents puissent favoriser ou défavoriser la formation d'une polarisation spontanée.

Elasticité. — Nous allons maintenant examiner les propriétés élastiques d'un certain nombre d'hydrates. Les constantes élastiques des substances les plus tendres sont de l'ordre de 1.10^{11} et celles des substances les plus dures (diamant) de l'ordre de 100.10^{11}. Les hydrates se classent parmi les substances tendres. Les constantes élastiques sont particulièrement faibles lorsque chaque ion est entouré d'un octaèdre de molécules d'eau comme dans les aluns. Il faut noter que les constantes élastiques de la glace sont relativement grandes et comparables à celles du magnésium métallique :

$$c_{11} = 22, \quad c_{33} = 20.$$

Nous allons étudier quelques cristaux piézoélectriques importants au point de vue de la grandeur de leurs modules d'élasticité.

Sel de Seignette. — Les modules élastiques de ce sel sont au nombre de neuf. Six d'entre eux ont les valeurs :

s_{11}	s_{22}	s_{33}	s_{12}	s_{13}	s_{23}
52	35	33,5	— 15	— 17	— 10

$\times\ 10^{-13}$ cm²/dyne

Les s_{ij} indiquent le rapport entre les composantes de la déformation et les composantes de la force appliquée. En général, une composante donnée de la force de tension produit plusieurs effets simultanés de déformation.

Nous notons que dans le sel de SEIGNETTE, s_{11} est plus grand que s_{22} et s_{33}. Ceci veut dire que le cristal est plus compressible suivant l'axe *a* que suivant les axes *b* et *c*. En comparant les modules transversaux, s_{ij} $(i \neq j)$, nous voyons qu'une force s'exerçant suivant l'axe *b* produit une expansion plus grande suivant l'axe *a* que suivant l'axe *c* $|s_{12}| > |s_{23}|$. Ainsi, il apparaît que la déformation est toujours plus grande dans la direction des chaînes O — H... que dans d'autres directions.

Phosphate monopotassique.

Les modules élastiques à 0° C sont :

s_{11}	s_{33}	s_{12}	s_{13}
18	20	— 4	— 7

$s_{11} < s_{33}$ signifie que le cristal est plus compressible suivant l'axe *c*, direction de l'axe des chaînes spiralées O — H... que dans une direction perpendiculaire.

De même, s_{13} est numériquement supérieur à s_{12}, ce qui signifie qu'une force de compression parallèle à l'axe *a* produit une expansion maximum suivant l'axe *c*, axe des chaînes.

Acide tartrique.

Les chaînes des liaisons hydrogène sont situées dans le plan (010) et la ligne joignant les extrémités opposées de chaque chaîne est parallèle à la direction $(20\bar{1})$. Les modules élastiques sont :

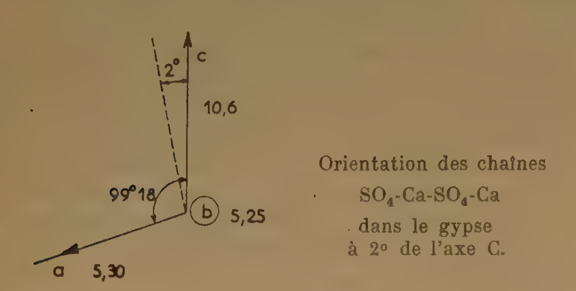
s_{11}	s_{22}	s_{33}	s_{12}	s_{13}	s_{23}
22	77	39	— 6	— 15	— 18

Ainsi, la compressibilité est maximum suivant l'axe *b*. Ceci est dû probablement à la stratification de la structure parallèlement à (010), tous les groupes O — H — O étant sensiblement parallèles à ce plan

(010). Comme $|s_{23}| > |s_{12}|$, une force de compression parallèle à l'axe *b* produit suivant l'axe *c* une plus grande expansion latérale que suivant l'axe *a*. Or, l'axe *c* est presque parallèle à la direction des chaînes. Bien que dans tous ces exemples les liaisons hydrogène et les molécules d'eau sont seulement en partie responsables de l'effet total, nous devons conclure qu'elles jouent un rôle important dans la détermination des propriétés élastiques. Probablement, la contribution la plus importante des chaînes O — H — O — aux propriétés élastiques réside dans la flexibilité de l'angle de valence.

Propriétés diélectriques des hydrates.

Gypse. — Les directions des constantes diélectriques principales coïncident sensiblement avec celles des susceptibilités diamagnétiques principales.



Orientation des chaînes SO_4-Ca-SO_4-Ca dans le gypse à 2° de l'axe C.

Fig. 9.

La plus grande valeur de ε est mesurée parallèlement aux lignes SO_4-Ca-SO_4-Ca, le long desquelles la densité linéaire en atomes est maximum. Ainsi,

Ca Ca

Chaîne SO_4 – Ca – SO_4 – Ca – dans le gypse

Fig. 10.

l'anisotropie caractéristique de la constante diélectrique ne semble pas déterminée par les molécules d'eau. Mais il est à noter que la direction de ξ max. coïncide pratiquement avec la direction du coefficient d'expansion minimum.

SO_4Ni, 6 H_2O, tétragonal.

Les constantes diélectriques principales sont :

$$\varepsilon_{11} = 6{,}2 \quad \varepsilon_{33} = 6{,}8$$

Comme l'ion Ni est entouré d'un octaèdre de molécule d'eau, une anisotropie faible est attendue.

$PO_4H_2NH_4$ et PO_4H_2K, tétragonaux.

La valeur de ε_{33} est très grande et atteint, au-dessous du point de Curie ferroélectrique, des valeurs de l'ordre de 10^4. La valeur de ε_{11} est, dans les mêmes conditions, environ 80 pour le sel d'ammonium et 60 pour le sel de potassium. Cette grande différence des propriétés diélectriques est à prévoir en raison de la polarisation spontanée.

Sel de Seignette ($(C_4H_4O_6)NaK$, 4 H_2O), orthorhombique.

La constante diélectrique, parallèlement à la direction de l'axe électrique, atteint des valeurs très élevées dans le domaine de température de la polarisation spontanée. La valeur effective de ε_a dépend de la fréquence et de la valeur du champ appliqué. Sa valeur moyenne est de l'ordre de 4.10^3. Dans le même domaine de température $\varepsilon_b = 11{,}1$ et $\varepsilon_c = 9{,}2$.

$C_4(H_4O_6)NaNH_4$, 4 H_2O isomorphe du sel de Seignette.

$$\varepsilon_a = 9{,}0 \qquad \varepsilon_b = 8{,}9 \qquad \varepsilon_c = 10{,}0$$

Ainsi, la disparition de la polarisation spontanée s'accompagne de la disparition de la très grande polarisabilité électrique.

SO_4Li, H_2O.

$$\varepsilon_{11} = 5{,}6 \qquad \varepsilon_{33} = 6{,}5 \qquad \varepsilon_{22} = 10{,}3$$

La plus grande constante diélectrique s'observe dans la direction des chaînes O — H_2O — O — H_2O traversant le cristal.

En conclusion, nous avons peu de données qui permettent une généralisation, mais il est clair que lorsque la structure permet des déplacements d'atomes dans une certaine direction, déplacements liés à une variation du moment électrique, on mesure toujours une grande polarisabilité électrique dans cette direction. Cette condition est réalisée dans les chaînes formées d'atomes d'oxygène et de molécules d'eau trouvées dans un nombre de structures. La polarisabilité électrique dans la direction de ces chaînes est anormalement élevée. Elle devient énorme lorsque la polarisation spontanée apparaît.

Les propriétés optiques.

Les propriétés optiques des hydrates sont liées étroitement à l'entourage des ions par des molécules d'eau. Lorsque cet entourage est plus ou moins isotrope, c'est-à-dire lorsque chaque cation est entouré de six molécules d'eau ou davantage, le cristal est soit optiquement isotrope (cristal

cubique), soit peu biréfringent. Le nombre total des hydrates de cette catégorie est très grand. Il y a aussi un petit nombre d'hydrates où l'entourage du cation est formé de quatre molécules d'eau seulement formant un tétraèdre régulier comme dans SO_4Be, 4 H_2O. Ici aussi, la biréfringence est faible. La biréfringence des autres hydrates est relativement grande, mais la différence avec le groupe précédent ne doit pas être attribuée aux seules molécules d'eau. Ainsi, le cristal Cu Cl_2, 2 H_2O est très biréfringent, mais chaque ion Cu y est entouré de deux atomes de chlore et de deux molécules d'eau formant un plan. Cet arrangement hautement anisotrope est déterminé avant tout par les propriétés spéciales de l'ion Cu. Des exemples analogues sont $Pt(CN)_4LiK$, 3 H_2O qui a une biréfringence égale à 0,67 et CO_3Na_2, H_2O qui a une biréfringence de 0,10. Dans ces cas, les atomes de Pt ou de C déterminent l'arrangement de l'entourage et la biréfringence est une conséquence de cet arrangement anisotrope. Nous devons donc conclure qu'un ion entouré de six ou de plus de molécules d'eau est associé à une biréfringence faible. Une grande biréfringence indique que l'ion ou la molécule de grande réfractivité du cristal est lui-même très anisotrope et que la disposition des molécules d'eau autour de lui est une conséquence de cette anisotropie.

La dureté des hydrates.

La dureté d'un hydrate, mesurée par l'opération qui consiste à le rayer et exprimée dans l'échelle de Mohs, varie considérablement suivant l'arrangement des molécules d'eau. Si les molécules d'eau sont groupées en octaèdres autour de l'ion métallique, comme dans SO_4Ni, 6 H_2O, la dureté est faible, 2-3. Ceci s'applique à la grande majorité des hydrates, y compris le gypse, le sulfate de cuivre, les aluns. Dans beaucoup de silicates hydratés, la structure est déterminée par l'édifice réticulaire des liaisons silicium-oxygène et les molécules d'eau remplissent simplement les interstices de ce réseau. Pour ces cristaux, la dureté est plus grande. C'est le cas de l'analcite Si_2O_6NaAl, 6 H_2O (5-5,5), la scolésite $(SiO_3)_3$ Ca(Al $OH)_2$, 2 H_2O (5-5,5).

Clivages dans les hydrates. — La présence et l'orientation des plans de clivages dans un hydrate est déterminée par le caractère de la structure d'ensemble. Les molécules d'eau entrent dans le schéma général. Ainsi dans le gypse, nous trouvons des feuillets d'ions Ca et SO_4 reliés par des couches ne contenant que des molécules d'eau. Un clivage parfait se fait entre ces plans de molécules d'eau. Dans l'acide tartrique (fig. 7), le plan de clivage parallèle à (100) coupe seulement deux liaisons hydrogène longues (2,87 Å) par molécule et ne coupe aucune molécule.

SO_4Li, H_2O possède un clivage parfait ($\bar{1}01$), ici, le clivage ne coupe qu'une liaison entre Li et H_2O par maille élémentaire.

Dans SO_4Ni, 7 H_2O, les atomes Ni et S sont arrangés grossièrement dans des plans parallèles à (010) et il est possible de tracer des plans (010) qui ne coupent qu'une liaison unique Ni-H_2O par maille élémentaire. Ce clivage est excellent. Dans SO_4Ni, 6 H_2O, la structure est tétragonale avec les groupes Ni, 6 H_2O et SO_4 distribués dans des couches parallèles à (001). On peut tracer des plans parallèles à ces couches qui ne rencontrent que des liaisons H_2O — O. Ici encore, le clivage est excellent. Le dihydrate d'acide oxalique, monoclinique, possède un bon clivage parallèlement à (110). Ce plan contient des molécules $(COOH)_2$ et le clivage ne coupe que des liaisons O — H_2O.

Nous pouvons donc conclure que dans la plupart des hydrates, les clivages se font de façon à couper des liaisons entre atomes et molécules d'eau plutôt que d'autres liaisons à l'intérieur de la structure.

BIBLIOGRAPHIE

Beevers C. A. et Hughes W. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A** (1940-41), **177**, 251.
Luzzatti A. — *Acta Cryst.* (1951), **4**, 242.
Mason W. P. — *Piezoelectric Crystals and their applications to ultrasonics* (1950), New-York.
Megaw H. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1933), **142**, 198.
Robertson J. M. et Ubbelohde A. R. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1939), **170 A**, 222.
Vigness I. — *Phys. Rev.* (1935), **48**, 198.
Wells A. F. et Bailey M. — *Journ. Chem. Soc. Lond.* (1949), 1282.

LE ROLE DE L'EAU DANS LA STRUCTURE DE L'ACIDE GRAPHITIQUE

par ROSALIND E. FRANKLIN

L'acide graphitique, dérivé du graphite, possède une structure lamellaire. Sa composition chimique est voisnie de C_4O_2H. A partir des diagrammes de rayons X, on peut déduire que, à l'état sec, chaque couche de carbone est entourée de *deux* couches d'oxygène (et hydrogène). En variant l'humidité ambiante, on peut intercaler soit une couche, soit deux couches monomoléculaires d'eau entre les deux couches d'oxygène structural. L'acide graphitique hydraté présente un cas particulièrement favorable pour l'étude, aux rayons X, de l'eau à l'intérieur d'une structure cristalline ; ceci tient au faible pouvoir de diffraction du reste de la structure.

Nous avons étudié les diagrammes de rayons X de l'acide graphitique aux contenus d'eau différents et à l'état sec. A mesure que le taux d'eau augmente, les couches de carbone s'écartent, et l'intensité de la bande de diffraction due à l'eau augmente. Mais *déjà à l'état sec*, il y a une bande intense qui correspond, à l'erreur de mesure près, à celle de l'eau. La forme de cette bande est celle d'un liquide à deux dimensions. Ces résultats indiquent qu'il y a continuité structurale entre les couches d'oxygène (et hydrogène) de l'acide graphitique à sec, et les couches d'eau adsorbée.

Nous avons étudié aussi, par rayons X et par analyse chimique, la réduction de l'acide graphitique par plusieurs réactifs, et les changements de structure qui ont lieu en milieu acide. A partir de nos résultats et des propriétés connues de l'acide graphitique, nous déduisons qu'il s'agit d'une structure ionique dans laquelle les cations sont des couches simples de carbone (les couches du graphite ayant perdu une partie des électrons π) et les anions sont des couches multiples de composition $(O_xH_y)_n$, dont la structure ressemble à celle de l'eau dépourvue d'une partie de son hydrogène. A l'état sec, $x \doteq 2\,y$, et à l'état humide $2\,y > x > \frac{y}{2}$. La stabilité de la structure tient aux charges sur les deux sortes de couches. Lorsque x s'approche de $\frac{y}{2}$, la charge sur l'anion devient trop diffuse et la structure est instable. C'est pour cette raison que, d'une part, il est impossible d'intercaler dans la structure une troisième couche d'eau et, d'autre part, la réduction de l'acide graphitique par l'hydrogène naissant entraîne immédiatement une perte d'oxygène de la structure.

DISCUSSION

M. Ubbelohde :

Le volume effectif d'une molécule H_2O dans la structure de l'acide graphitique est-il le même que dans l'eau ?

La structure est-elle une structure ouverte ou l'empaquetage des H_2O est-il dense ?

ABSORPTION DANS LE SPECTRE HERTZIEN DE L'EAU LIBRE ET DE L'EAU LIÉE
ORIENTATION DES MOLÉCULES ET DÉFAUTS DE RÉSEAU (*)

par M. René FREYMANN
(Faculté des Sciences de Rennes)

---

1. RAPPEL SUR LES MÉTHODES D'ÉTUDE DES SOLIDES ET LIQUIDES PAR ABSORPTION HERTZIENNE.

L'étude des propriétés diélectriques des solides et liquides à l'aide du spectre hertzien conduit à des *mesures de la permittivité* ε' *et de l'absorption* ε'' ($\bar{\varepsilon} = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$) *en fonction de la fréquence et de la température.* Pour des raisons de commodité technique on mesure le plus souvent, ε' (ou ε'') en fonction de T, pour le plus grand nombre possible de fréquences ν (**) (des ondes kilométriques aux ondes millimétriques) ([21], [26]).

On se contentait, autrefois, de représenter les résultats en portant ε'' en fonction de T et de ν. C'est par exemple le cas de la glace ([1], [13], [27bis], [35bis], [53], [44]) (fig. 1).

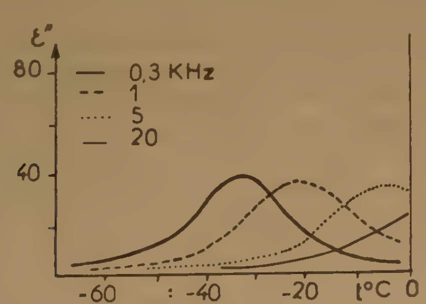


Fig. 1. — Eau *solide* (glace). *Ondes Km.* (Smytn-Hitchcok).

Des considérations théoriques ([26]) conduisent à l'expression $\nu_c = A \exp(-U/RT)$ (ν_c fréquence du maximum de ε'' ; T température correspondante ; R = kN) ; les courbes *Log* ν_c —(1/*T*) *doivent donc être des droites. Cette représentation* $\mathrm{Log}_{10}\,\nu_c$ —(1/T) *nous permettra de résumer dès maintenant* (fig. 2) *tous les résultats* que nous développerons dans la suite de cet article ([20], [23]). Rappelons que plusieurs auteurs préfèrent donner les courbes Log τ —(1/T), introduisant ainsi la notion théorique de temps de relaxation ([1], [26]).

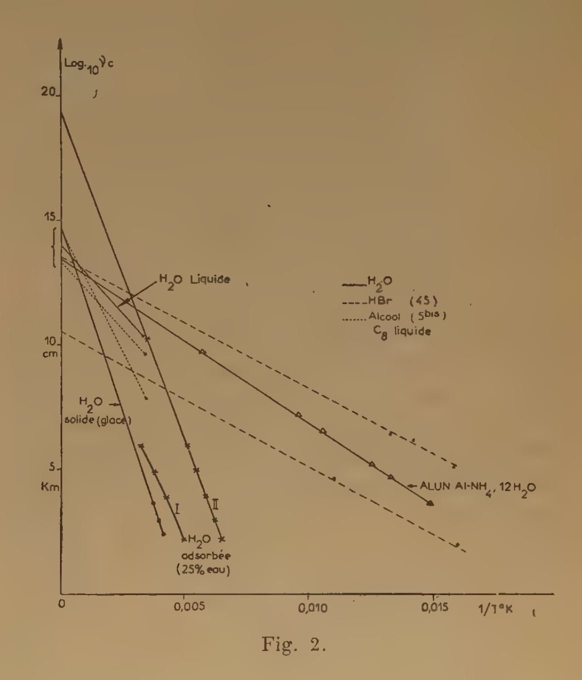


Fig. 2.

En résumé, *l'expérience apportera trois données : l'énergie d'activation U,* pente de la droite ; *le terme A* (lié au temps de relaxation), ordonnée à l'origine ; *l'intensité* ε''_{max} du maximum des courbes de la figure 1.

(*) Le présent travail a pour but essentiel de présenter les recherches effectuées à Rennes. Il sera complété par une mise au point de la question au Journal de Physique.

(**) Il serait évidemment préférable de tracer les surfaces ε'' — Log ν_c — 1/T à trois dimensions, mais cela est parfois rendu difficile du fait de la disparité des techniques de mesure utilisées.

2. DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR L'ABSORPTION HERTZIENNE DE L'EAU LIBRE ET DE L'EAU LIÉE.

L'étude de l'eau sous ses diverses formes, à l'aide des ondes hertziennes, a utilisé jusqu'ici essentiellement les deux domaines extrêmes que nous désignerons schématiquement par ondes *kilométriques* ($\log_{10} \nu_c$ de 3 à 5) et ondes *centimétriques* ($\log_{10} \nu_c$ voisin de 10) et qui apportent des renseignements distincts et complémentaires ; c'est ce que la figure 2 permet de comprendre et d'interpréter.

Nous verrons successivement 3 cas : A*)* eau libre (liquide ou solide) ; B*)* eau liée dans le réseau cristallin ; C*)* eau liée par adsorption.

A. **Etude de l'eau libre (liquide ou solide).**

Pour résumer les propriétés diélectriques de l'eau ordinaire (liquide ou glace), on se reportera aux figures 1, 2 et 3.

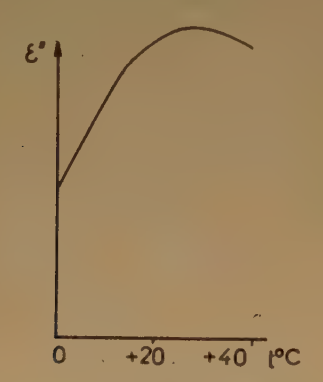


Fig. 3. — Eau *liquide. Ondes cm.* (Saxton-Lane).

a) En ondes *CENTIMÉTRIQUES*, l'eau solide (glace) ne présente pas d'absorption Debye [36] ; par contre, l'eau *liquide montre* [50] (vers 10.000 à 30.000 MHz par exemple) *un maximum d'absorption au voisinage de la température ordinaire;* (fig. 3). Par suite de cette différence entre eau liquide et solide, il y a *une brusque discontinuité de l'absorption centimétrique lors du changement d'état à 0° C.* [Pour la surfusion, voir [50]].

b) En ondes *KILOMÉTRIQUES* (fig. 1), inversement, l'eau liquide ne présente pas d'absorption Debye (*) ; par contre la *glace montre une forte absorption* (fig. 1) [1, 13, 27bis, 35bis, 44, 53] dont le maximum est situé par exemple à 10 KHz pour une température de — 5° C.

c) L'existence de ces deux domaines d'absorption distincts a préoccupé de nombreux chercheurs [2, 3, 41, 53]. Soulignons que la représentation $\log \nu_c$ —$(1/T)$ (fig. 2) est particulièrement précieuse car elle souligne la grande variation de C et la variation relativement faible de A lors du passage liquide-solide (voir § 4 D).

B. **Etude de l'eau liée dans un réseau cristallin.**

Les données expérimentales relatives au problème de l'eau liée dans un réseau cristallin (eau de cristallisation) sont encore très insuffisantes (notamment en ce qui concerne le rôle des traces d'eau en ondes kilométriques).

a) En ondes *CENTIMÉTRIQUES*, nous avons montré, avec Mme M. Freymann [16, 22], que, *pour les sels à l'état de poudre cristallisant avec de nombreuses molécules d'eau, l'absorption centimétrique est sensiblement nulle.* C'est le cas par exemple de : BrNa (2 H_2O) ; $S_2O_3Na_2$(5 H_2O) ; SO_4Mg(7 H_2O), SO_4Cu(5 et 1 H_2O), SO_4Ni (7 H_2O), $(NO_3)^2UO_2$(6 et 3 H_2O), $(CH_3COO)^2UO_2$ (2 H_2O). On notera que ces sels cristallisent avec des teneurs en eau très supérieures à 10 % et que, si cette eau était à l'état liquide ordinaire, l'absorption ε'' serait de 2 à 3 alors qu'elle est inférieure ici à 0,03 environ. L'alun Al-NH_4 12H_2O fait exception [14].

Les recherches que nous avons poursuivies sur ces bases avec R. Rohmer [25], comme celles que celui-ci a développé seul [46], ont conduit à cette application : *La mesure de l'absorption d'un sel en ondes centimétriques permet de savoir quel est l'état de l'eau dans ce sel. Soit eau de cristallisation (absorption ε'' voisine de 0), soit eau libre ou adsorbée (absorption ε'' élevée).*

Cette eau peut être soit versée directement à l'état liquide (ex. NaCl) [25], soit fixée à l'état de vapeur par les sels hygroscopiques (ex. SO_4Na_2) [46]. Dans le premier cas, nous avons montré que l'on pouvait ainsi mettre en évidence l'existence de faux équilibres dans les mélanges ClNa + H_2O (*) (fig. 4). Dans le second cas, Rohmer a étudié systématiquement l'influence de l'eau vapeur fixée sur SO_4Na_2 et montré que l'on pouvait relier la courbe « augmentation de masse-temps » à l'absorption en ondes centimétriques.

Remarque : A la température ordinaire, il n'est pas possible de distinguer *eau libre et eau adsorbée qui absorbent toutes deux en ondes centimétriques.* (Comme le montre la figure 2, il s'agit d'une coïncidence due

(*) En réalité, on sait que l'eau liquide présente une forte absorption en ondes kilométriques : elle n'est pas due à l'effet Debye, mais à la *conductibilité ionique.* C'est également à cette cause qu'est due la montée rapide, vers la température ordinaire, des courbes relatives à l'eau adsorbée sur gel de silice.

(*) Il y a sans doute également de faux équilibres dans le cas des mélanges saccharose + eau liquide que nous avions étudiés antérieurement [15].

à la rencontre accidentelle des courbes Log ν_c —(1/T) dans le domaine centimétrique (voir paragraphe D). Par contre, *il est possible de distinguer eau libre et*

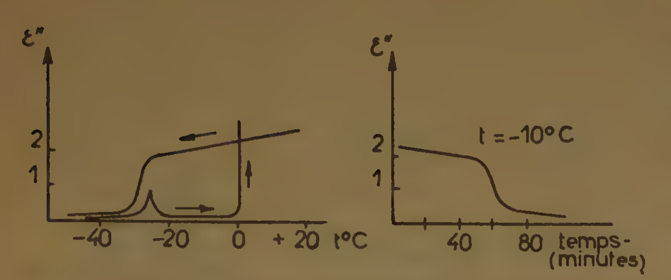


Fig. 4. — Discrimination entre équilibre stables et faux équilibres pour les mélanges NaCl + H_2O. *Ondes cm.* (R. FREYMANN et R. ROHMER).

eau adsorbée par refroidissement au-dessous du point de fusion. L'eau libre, solidifiée, n'absorbe plus, alors que l'eau adsorbée continue à absorber.

b) En ondes *KILOMÉTRIQUES*, les données relatives à l'eau de cristallisation sont insuffisantes. Selon ERRERA [13], le sulfate de cuivre hydraté et quelques autres sels seraient caractérisés par une absorption DEBYE en ondes kilométriques ; nous n'avons pu confirmer ni infirmer ce résultat car ces mesures sont rendues délicates du fait de la conductibilité ionique. Par contre, la figure 2 apporte des données précises sur le cas de l'alun Al-NH_4 à 12 H_2O [28, 30, 14].

c) Remarque sur le rôle des traces d'eau dans les solides. — En ondes KILOMÉTRIQUES également, nous avons obtenu, — développant un travail de GUILLIEN sur ce sujet [31], — des résultats assez complexes relatifs au rôle des traces d'eau dans les solides ; nous en parlerons ici, bien que ces phénomènes soient peut-être à rapprocher des phénomènes d'adsorption dont il sera question au paragraphe C.

Dans le cas des *OXYDES*, UO_2, TiO_2... Mme ROLLAND-BERNARD [47], Mlle S. LANGEVIN [38], E. DANIEL [11] ont observé des courbes ε′ (T) et ε″ (T) *présentant toutes deux un maximum* (fig. 5) *au voisinage de la température ordinaire* (alors que la théorie de DEBYE prévoit une inflexion de ε′ pour un maximum de ε″) ; le phénomène s'atténue nettement lors d'une dessication poussée de TiO_2, ce qui souligne le rôle des traces d'eau [11].

Nous rapprocherons de ces résultats une observation inédite de Mlle M. HAGENE. En déshydratant $Cd(OH)_2$, par dessication effectuée au-dessous de 200° C environ, le produit obtenu (CdO + traces d'eau) devient assez bon conducteur (ε″ voisin de 1.000) ; le phénomène disparaît pour les traitements effectués vers 500° C.

Dans le cas des *sels d'AMMONIUM*, Mme M. FREYMANN (en ondes centimétriques), MEINNEL et E. DANIEL [11] (en ondes kilométriques), ont montré qu'une transition de phase du nitrate d'ammonium se produit vers 265 ou 232° K. Or [11, 42] *le phénomène disparaît ou s'atténue quand on élimine l'eau.* On peut se demander si, dans ce cas, l'eau est cause de l'existence du changement de phase ou si sa présence n'est que nécessaire pour ce changement.

C. **Etude de l'eau liée par adsorption.**

a) En ondes KILOMÉTRIQUES, Mlle ROLLAND et R. BERNARD [4, 48] ont découvert, pour l'eau adsorbée sur gel de silice (fig. 6), l'existence de deux régions d'absorption de la courbe ε″ (T).

Par exemple, pour la fréquence 5 KHz (21 % d'eau dans l'actigel) ces régions I et II sont situées respec-

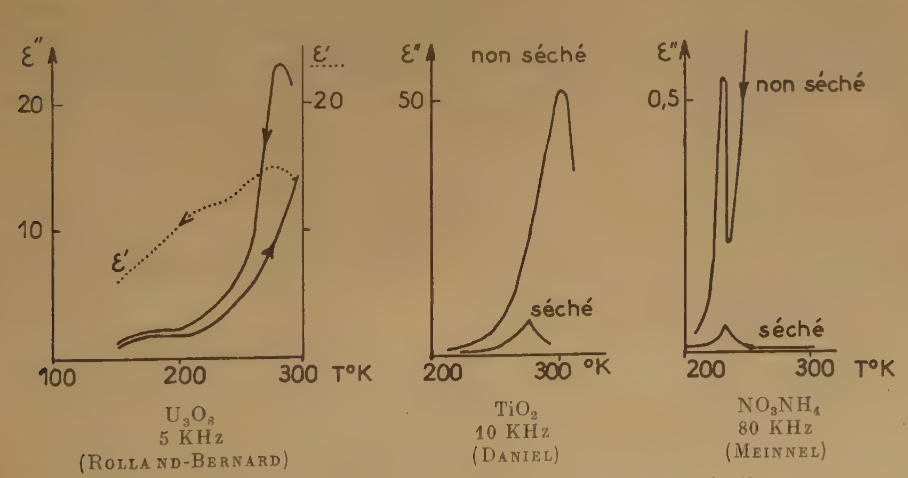


Fig. 5: — Rôle des traces d'eau et influence de la dessication.

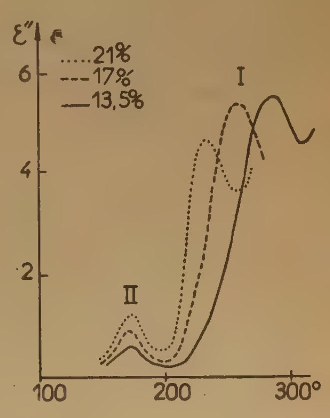


Fig 6. — Eau adsorbée sur gel de silice. *Ondes Km.* (ROLLAND-BERNARD ; TIENNOT).

tivement vers — 37 et 97° C environ. *Ce phénomène est donc nettement différent de celui que l'on observe pour l'eau ordinaire* (fig. 1 et 2).

Mlle ROLLAND et R. BERNARD puis TIENNOT ([54]) ont étudié systématiquement l'influence, sur ces deux régions d'absorption, de la dessication du produit. Il en résulte que *la position de la région II est peu sensible à la teneur en eau et que son intensité décroît normalement quand la teneur en eau diminue; par contre, la position de la région I varie beaucoup (ainsi que l'intensité qui augmente)* (*) (fig. 6 et 9).

Les tableaux suivants donnent, à titre indicatif et sous réserve de mesures ultérieures plus précises (*) l'ordre de grandeur de l'absorption ε″ (de la poudre) pour diverses fréquences et diverses teneurs en eau :

Teneur en eau % en poids	25	24	22,5	22	17,3	15	13,8	13,5
			Région I					
1 KHz..........	3,8	3,85	4	4,5	5,4	5,1	6,3	6,5
10 KHz..........	3,75	3,9	4,5	4,6	5,5	5,1	6,2	5,7
100 KHz........	3,75	3,9	4,6	4,8	5,5			
1.000 KHz......	4							
			Région II					
1 KHz..........	0,9	0,85	0,8	0,9	0,75	0,7	0,5	0,5
10 KHz..........	1,1	0,93	0,83	1,05	1	0,7	0,65	0,5
100 KHz........	1,3	1,25	1,15	1,3	1,25			0,7
1.000 KHz......	1,2							

Remarque. — Des résultats analogues aux précédents ont été obtenus ([54]) pour l'amidon, la cellulose, la bentonite... (**). *L'existence de deux régions d'absorption semble donc un phénomène très général* que devra expliquer la théorie.

b) En ondes CENTIMÉTRIQUES, étudiant les variations ε″ (T), nous avons observé, avec Mme FREYMANN ([15, 21]) le phénomène suivant : *L'absorption centimétrique* ($\lambda = 3{,}14$ cm.) *de l'eau adsorbée ne s'annule pas et ne présente pas de discontinuité à 0° C.* C'est ce que montre la figure 7, pour diverses teneurs en eau adsorbée sur actigel (26, 15, 11 % d'eau) ou sur alumine (8 %) ; soulignons la différence fondamentale avec les courbes relatives à l'eau ordinaire (fig. 1, 2, 3). Voir également (fig. 7 *bis*) les cas de la bentonite et de l'amidon.

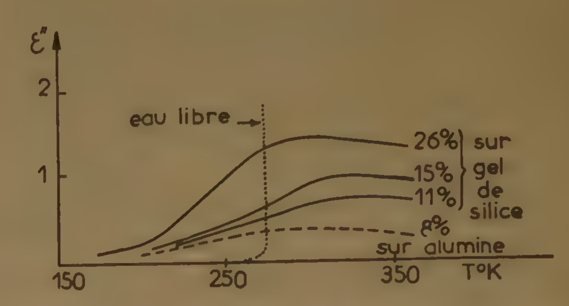


Fig. 7. — Eau adsorbée sur gel de silice ou sur aluminium. — *Ondes cm.* (M. et R. FREYMANN).

La figure 7 se rapportait à l'absorption en fonction de la température. LE BOT et LE MONTAGNER ([39, 40]) ont déterminé, vers + 20° C, l'absorption ε″ *en fonction de la fréquence* (fig. 8) ; ils trouvent un maximum vers 15.000 MHz environ et prévoient l'existence d'un second maximum vers les fréquences plus basses (pour l'actigel renfermant 26 % d'eau environ).

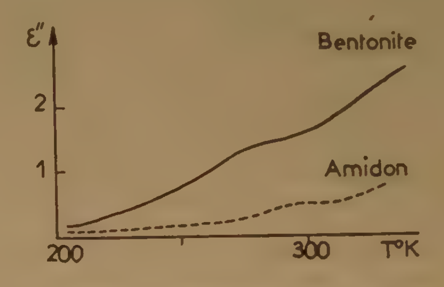


Fig. 7 bis. — Eau adsorbée sur bentonite ou amidon. *Ondes cm.* (M. et R. FREYMANN).

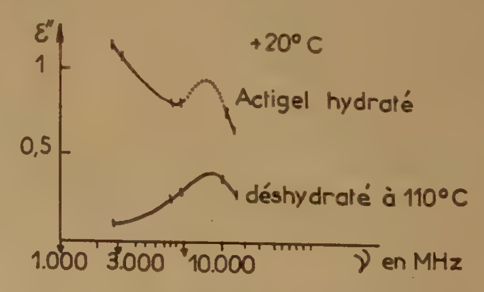


Fig. 8. — Eau adsorbée sur gel de silice. *Ondes cm.* (LE BOT et LE MONTAGNER).

(*) Lors de ces expériences préliminaires, nous n'avions pu nous procurer des échantillons d'adsorbant de surface connue ni mesurer cette surface ; il s'agit donc uniquement ici du produit commercial dit « actigel ». En outre, nous n'avions pas opéré avec des atmosphères d'humidité constante. MM. LE BOT et LE MONTAGNER reprennent actuellement ces questions, dans de meilleures conditions expérimentales, en collaboration avec MM. PRETTRE et IMELIK. On remarquera qu'étant donné les difficultés expérimentales et la nécessité d'entreprendre de nouvelles recherches systématiques, une interprétation des résultats de ROLLAND-BERNARD telle que celle proposée par M. CARPÉNI (*C. R.*, 1951, **233**, pp. 158, 249 et 309) est au moins prématurée.

(**) Ceci confirme et étend les résultats de GUILLIEN ([31]) sur la cellulose.

c) Nous n'essaierons pas de donner ici une interprétation des résultats obtenus relativement à l'adsorption. Elle serait prématurée et il faudra attendre une étude expérimentale plus complète de la question, suivant ce vaste programme : examen de nombreuses substances adsorbantes, de nombreuses substances adsorbées (eau, eau lourde, alcools, ammoniac et dérivés, chloroforme, composés nitrés...), en fonction de la fréquence, de la température, de la teneur en substance adsorbée, de l'humidité extérieure, du mode d'adsorption, etc...

Nous tenons seulement à souligner, par ces données préliminaires, la *généralité de la méthode hertzienne pour l'étude des phénomènes d'adsorption : il s'agit d'un nouveau procédé d'examen de la structure* qui pourra être utilisé parallèlement aux techniques classiques et aux méthodes de rayons X.

D. La représentation Log ν_c —(1/T) des résultats précédents.

Comme il a déjà été indiqué par la figure 2 et comme le précise la figure 9, la représentation $\text{Log}_{10}\,\nu_c$ —(1/T) permet de rassembler les données expérimentales : cas de l'eau libre ordinaire (liquide ou glace) ; cas de l'eau adsorbée (régions I et II) ; cas de l'eau dans les aluns.

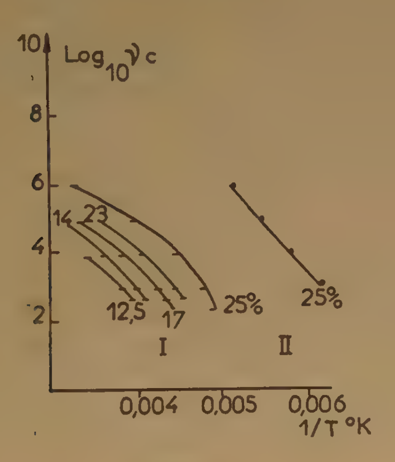


Fig. 9.

C'est ainsi que les régions I et II apparaissent nettement, ainsi que l'influence considérable de la teneur en eau pour la région I.

Nous avons essayé d'extrapoler la courbe I de la figure 2, ce qui nous a conduit à considérer l'absorption en ondes centimétriques de l'eau adsorbée comme le prolongement de l'absorption décelée par Mlle Rolland et R. Bernard en ondes kilométriques ; cette hypothèse (très vraisemblable) appelle cependant de nouvelles expériences à $\lambda = 10$ cm, expériences que MM. Le Bot et Le Montagner entreprennent actuellement. Soulignons que, si cette hypothèse est vérifiée, il y aurait (fig. 2) une coïncidence accidentelle, en ondes centimétriques, entre les régions d'absorption de l'eau liquide ordinaire et de l'eau adsorbée ; et, cependant, les pentes U et les valeurs de A sont très différentes (fig. 2).

3. APPLICATIONS : DISTINCTION ENTRE EAU LIBRE ET EAU LIÉE.

A. Le problème de l'eau liée et de l'eau libre.

La mesure de l'absorption en ondes centimétriques fournit un moyen crucial de distinction entre l'eau libre et l'eau liée, (problème qui a fait l'objet de bien des discussions). Alors que l'absorption s'annule quand l'eau passe de + 1 à — 1° C par exemple, s'il s'agit d'eau ordinaire (eau libre), *l'absorption ne s'annule pas s'il s'agit d'eau adsorbée* (eau liée). On peut même en déduire les taux respectifs d'eau libre et d'eau liée si l'on admet la proportionnalité de l'absorption en ondes centimétriques à la teneur en eau adsorbée, pour une température déterminée. (Des essais préliminaires tendent à confirmer cette proportionnalité.)

Ajoutons que l'emploi des courbes Log ν_c —(1/T) fournira également de précieux renseignements pour cette distinction entre ces deux états de l'eau.

B. Applications en chimie minérale : plâtre, ciments, argile, terres.

Cette possibilité de distinguer l'eau libre et l'eau liée est précieuse pour le chimiste car elle trouve son application pratique dans tous les problèmes où intervient l'eau. C'est ainsi que Rohmer [46] a pu suivre la prise du plâtre. C'est également ainsi que l'on peut attaquer (par une voie différente de la méthode classique des rayons X) les problèmes relatifs aux mélanges (SiO_2-Al_2O_3-CaO, ... + H_2O) : problèmes de la prise des ciments, bétons, mortiers, problèmes de l'argile et des terres.

C. Applications en chimie organique, en biologie végétale et animale.

On peut également étudier ainsi de nombreuses questions de fixation de l'eau (ou d'autres composés, s'ils absorbent dans le domaine hertzien utilisé) par les molécules organiques. En particulier, rappelons la question de l'eau fixée sur la *cellulose*. Il convient de rapprocher de cette étude les problèmes techniques de *l'humidité des bois, de la pâte à papier, des textiles, etc...* L'emploi conjugué des mesures en ondes centimétriques et de la représentation Log ν_c —(1/T) est à recommander.

Une autre question connexe importante est celle de l'*eau fixée sur les végétaux*. On sait que des plantes résistent à des températures inférieures à — 20° C par exemple, alors que pour d'autres la prise de l'eau en glace à 0° se traduit par une destruction mécanique des tissus (augmentation de volume). Ce fait s'interpréterait ainsi : l'eau fixée par les plantes qui ne résistent pas à 0° C est constituée par de l'eau libre ; au contraire, *l'eau des plantes qui résistent à — 20° C serait constituée par de l'eau liée.* Cette eau adsorbée peut être étudiée en ondes kilométriques [31] ou centimétriques. En ondes centimétriques, Mme Freymann et A. Brunel (mesures inédites) ont abordé à ce sujet l'étude de l'eau dans la *levure de bière*.

On peut envisager enfin l'application des techniques hertziennes en *biologie animale*, l'eau libre et l'eau liée jouant également un rôle capital dans les tissus animaux. Signalons que nous avons pu montrer avec Mme Freymann (mesures inédites) que l'eau fixée sur une protéine donne des courbes ε''—T analogues à celles de la figure 7. Rappelons également à ce sujet les travaux d'Hasted et collaborateurs [8, 10, 32, 33, 34, 35].

4. ABSORPTION HERTZIENNE DE L'EAU ET DÉFAUTS DE RÉSEAU

A. Relations entre absorption hertzienne et défauts de réseau.

a) L'interprétation de l'absorption hertzienne de l'eau (glace par exemple) avait été basée jusqu'ici sur l'hypothèse de *l'orientation des molécules* [2, 3, 41] *dans un réseau qu'implicitement on supposait parfait* (*). Les difficultés de l'établissement d'une théorie de ces phénomènes ont été analysées notamment par Bauer et Magat [2, 3, 41] ; ils signalent la nécessité de rendre compte des deux régions de dispersion très différentes de la glace et de l'eau liquide (fig. 2), ce qui les a conduit à cette idée : « Pour les solides, les effets de relaxation seraient dus aux barrières de potentiel qui s'opposent à la rotation des molécules ; pour les liquides ils seraient dus aux barrières de potentiel qui s'opposent à la translation des molécules ».

b) Cette idée d'effet Debye résultant du mouvement des molécules avait pu être admise pour les liquides et, à la rigueur, pour les cristaux moléculaires. Mais récemment elle a dû être définitivement rejetée pour de nombreux solides, à la suite des travaux de Breckenridge [6, 7] sur les *cristaux ioniques* (type NaCl) et de ceux effectués à Rennes sur les *semi-conducteurs* (type ZnO + Zn) [17, 18, 23]. Pour de tels composés (qui présentent des bandes de Debye), il est évidemment impossible de considérer des rotations de molécules et, par suite, on a dû admettre [6, 18] que *les dipôles résultent de l'association par paires + et — de défauts ou d'ions adjacents dans le réseau cristallin.* C'est ainsi que nous avons pu proposer cette hypothèse de base : *L'absorption hertzienne Debye est liée en général à l'existence de défauts de réseau* [18] ; et, comme l'a fait observer Meinnel [42], *ces défauts de réseau sont le résultat d'un changement de phase liquide-solide ou solide-solide.* On est conduit à appliquer cette hypothèse non seulement aux cristaux ioniques étudiés par Breckenridge (NaCl, KBr, TlCl, etc...), aux semi-conducteurs que nous avions examinés (ZnO, UO_2,...FeO,... CdO, Cu_2O,..., etc...), mais peut-être aussi aux acides halogénés (HCl, HBr, HI) et aux sels d'ammonium. Pouvait-on l'étendre également au cas de l'eau ?

B. L'absorption hertzienne Debye de l'eau est-elle liée aux défauts de réseau ?

a) Cette extension au cas de l'eau est plus sujette à discussion. Cependant, l'existence des défauts de réseau a été déjà invoquée par Murphy [43 bis], pour expliquer les mesures de *conductibilité* ionique de la glace ; selon cet auteur, on aurait : $\sigma = 631$ exp. — 11.500/RT + 1,06 × 10^{-3} exp. — 5.170/RT, et, pour rendre compte du second terme, Murphy admet la contribution de *molécules sur des surfaces internes* du cristal. Dans le réseau parfait de glace, la molécule est liée par 4 *liaisons hydrogène* aux molécules voisines (énergie 11,5 K Cal. selon cet auteur) ; à la surface externe du cristal et dans les surfaces *internes* il n'y aurait que 2 liaisons hydrogène (5,170 K Cal. selon cet auteur qui en déduit l'existence de 1,03 × 10^{17} molécules ainsi liées sur les surfaces internes).

b) Auty et Cole [1] ne sont pas d'accord avec les données expérimentales de Murphy ; malgré ce désaccord, ils admettent néanmoins le rôle des défauts de réseau en se référant à un travail de Schellman [50 bis] et en faisant remarquer avec lui que *l'énergie d'activation de la glace*, 13 *Kcal.*, *correspond à la rupture de trois liaisons hydrogène sur la base de* 4,5 *Kcal. par liaison H* (valeurs en bon accord avec l'expérience sur la glace et l'eau liquide).

c) Des expériences que nous venons d'entreprendre récemment avec Mme Freymann sur l'absorption kilométrique de la glace semblent confirmer une remarque d'Auty et Cole [1] : *L'absorption de la glace dépend de son histoire antérieure* (refroidissement

(*) On sait que la constante diélectrique et l'absorption sont données par $\varepsilon' = (\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty x^2)/1 + x^2$ et $\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)x/1 + x^2$ où $x = \omega\tau(\varepsilon_0 + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$ suivant la théorie de Debye ; $x = \omega\tau$ dans la théorie d'Onsager ; $x = \omega\tau/1 - \delta$ dans la conception de Cole-Van Vleck [50].

limité à — 50° C environ ou refroidissement brutal à — 180° C). Nous serions tentés de voir là une confirmation du lien existant entre défauts de réseau et absorption DEBYE : le mode de refroidissement, brutal ou lent, modifierait le nombre de défauts créés, donc l'intensité correspondante de l'absorption. Mais de nouvelles expériences doivent être faites à ce sujet.

C. Si l'on admet le rôle des défauts de réseau, quel est, pour l'eau, le mécanisme dipolaire ?

Admettre le rôle des défauts de réseau (lacunes) dans l'absorption DEBYE *ne préjuge d'ailleurs en rien du mécanisme de l'intervention de ces défauts;* nous avons admis ([18]) qu'en général, pour un solide quelconque, *trois mécanismes* distincts peuvent être invoqués :

a) Déplacement des molécules (dans l'hypothèse de BAUER-MAGAT, rotation ou translation) amenant une partie d'une molécule dans une lacune vacante, créant ainsi une autre vacance, et ainsi de suite, avec propagation (*).

b) Déplacements d'ions, l'ion se déplaçant dans une lacune voisine, laissant ainsi une lacune nouvelle, et ainsi de suite. D'après BRECKENRIDGE on aurait ici $\tau = 1/\nu_0$, ν_0 étant la fréquence de vibration du réseau cristallin.

c) Déplacement d'électrons — ou de trous +, dans une lacune voisine.

Selon une hypothèse que nous avons formulée ([18]) on aurait ici $\tau = \frac{m}{e}\mu$ (μ mobilité de l'électron ou du trou).

Si le premier mécanisme a été seul invoqué jusqu'ici dans le cas de l'eau, on peut se demander s'il est unique ; car il ne faut pas perdre de vue que des difficultés subsistent : l'existence de deux régions d'absorption pour l'eau adsorbée ; l'existence de deux régions d'absorption pour les alcools liquides et pour HBr (présentant, comme l'eau, des liaisons hydrogène) (v. fig. 2).

D. Les courbes Log ν_c —(1/T) et le mécanisme dipolaire.

Sans permettre encore de résoudre les divers problèmes posés, la figure 2 apporte néanmoins d'utiles renseignements, surtout si l'on admet la possibilité (purement formelle) d'extrapoler les courbes Log ν_c —(1/T) pour $1/T = 0$.

En ce qui concerne l'eau libre, on remarque que les courbes relatives à l'eau liquide et à la glace, bien qu'ayant des pentes très différentes (13 et 4,5 kcal.) convergent approximativement vers une valeur voisine de A (entre 14,5 et 13,5 environ), pour $1/T = 0$. On notera d'ailleurs que la droite relative à l'alun d'Al-NH_4 12 H_2O converge également dans la même région. Bien qu'une coïncidence fortuite ne puisse pas être absolument exclue, il semblerait plutôt qu'il y ait là possibilité d'un mécanisme dipolaire commun.

En ce qui concerne l'eau adsorbée, la courbure accentuée de la courbe II (fait exceptionnel) est sans doute due à ce que nous n'opérions pas à humidité constante et il faut attendre de nouvelles expériences. Mais ce que devra expliquer une théorie complète, c'est que la droite I correspond à $A = 20$ pour $1/T = 0$ et se détache nettement de toutes les autres données relatives à l'eau.

(*) Signalons à ce sujet l'intéressante théorie de SACK ([47]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. P. AUTY et R. H. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1309.
(2) E. BAUER. — *Cahiers de Phys.*, 1945, **27**, 33.
(3) E. BAUER et M. MAGAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7**, **8**, D 341.
(4) R. BERNARD. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1951 (tirage limité).
(5) C. J. F. BOTTCHER. — *Theory of electric polarisation* (Elsevier, 1952).
(5 *bis*) BRUMA, DALBERT, REINISCH et MAGAT. — *Colloque « Changements de phase »*, Paris, juin 1952.
(6) R. G. BRECKENRIDGE. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959 et 1950, **18**, 913.
(7) R.G. BRECKENRIDGE, *Imperfections in nearly perfect crystals* (Wiley, 1952, p. 219)
(8) T. J. BUCHANAN, G. H. HAGGIS, J. B. HASTED et B. G. ROBINSON. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1952, **213**, 379.
(9) K. S. COLE et R. H. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
(10) G. H. COLLIE, D. M. RITSON et J. B. HASTED. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 129.
(11) E. DANIEL. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1953 (tirage limité).
(12) J. DAY, Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 1013.
(13) J. ERRERA et BRASSEUR. — *J. Phys.* (1924), **5**, 304. *Physik. Zts*, 1933, **34**, 368 et 1931, **32**, 369.
(14) Mme M. FREYMANN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1449.
(15) Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 2094.
(16) Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 401 et 1096.
(17) Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *J. of Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1970.
(18) Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *J. Phys.* 1952, **13**, 589 et *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **275**, 1125 ; *J. Phys.*, 1953, **14**, 203 ; *C. R.*, 1953, **236**, 1256.
(19) Mme M. FREYMANN, R. FREYMANN et J. LE BOT. — *J. Phys.*, 1948, **8**, p. 1, 29 et 45.

(20) Mme M. Freymann, Mlle Rolland et R. Freymann. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 2312.

(21) R. Freymann. — *Les ondes hertziennes et la structure moléculaire* (Hermann, Paris, 1936).

(22) R. Freymann. — *Physica*, 1951, **17,** nº 3, 4, p. 328.

(23) R. Freymann. — *Etude des changements de phase par l'examen des propriétés diélectriques* (Colloque « Changements de phase », Paris, juin 1952).

(24) R. Freymann. — *Onde Electrique*, oct. 1950 et *Onde Electrique*, déc. 1952.

(25) R. Freymann et R. Rohmer. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 951.

(26) H. Frohlich. — *Theory of dielectrics* (Oxford, University Press, 1949).

(27) P. Girard et P. Abadie. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 40.

(27 bis) J. Granier. — *C. R. Ac. Sc.* (1924), **179**, 1314.

(28) R. Guillien. — *Cahiers de Phys.*, 1942, **11**, 17.

(29) R. Guillien. — *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 238.

(30) R. Guillien. — *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 334.

(31) R. Guillien. — *Cahiers de Phys.*, 1944, **23**, 43.

(32) G. H. Haggis, T. J. Buchanan et J. B. Hasted. — *Nature*, 1951, **167**, 607.

(33) G. H. Haggis, J. B. Hasted, et T. J. Buchanan. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1452.

(34) J. B. Hasted, G. H. Haggis et P. Hutton. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 577.

(35) J. B. Hasted, D. M. Ritson et C. H. Collie. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1.

(35 *bis*) Humbel, Jona et Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 17.

(36) J. Lamb. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 238.

(37) J. Lamb et A. Turney. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 272.

(38) S. Langevin. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1952 (tirage limité).

(39) J. Le Bot et S. Le Montagner. — *C. R. Ac. Sc.* 1951, **233**, 862.

(40) Le Montagner et J. Le Bot. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1017.

(41) M. Magat. — *J. Chimie Phys.*, 1948, **45**, 93.

(42) J. Meinnel. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1949 (tirage limité) et *J. Physique*, mai 1953.

(43) N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystal* (Oxford University Press, 1940).

(43 bis) E. J. Murphy. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1516.

(44) J. G. Powles. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1302.

(45) J. G. Powles. — *J. Phys.*, 1952, **13**, 121 ; *Nature*, 1950, **165**, 686.

(46) R. Rohmer. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 864.

(47) Mlle M. T. Rolland. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1951 (tirage limité).

(48) Mlle M. T. Rolland et R. Bernard. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 1098.

(49) R. A. Sack. — *Austral. J. Sc. Res. A*, 1952, **5**, 135.

(50) J. A. Saxton et J. A. Lane. — *Physical and Royal Meteor. Soc. Reports*, 1947, pp. 278 à 325 ; *Nature* 1949, **163**, 871. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **213**, 400 et 473.

(50 *bis*) Schellman. — *Ph. D. thestis* (Princeton, 1951) ; cité par Auty et Cole.

(51) F. Seitz. — *Théorie moderne des solides* (Masson, 1949).

(52) W. Shockley. — *Electrons and holes in semi-conductors* (Van Nostrand Co, 1951).

(53) Smyth et Hitchcock. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **3**, 54, 4631 et 1933, **55**, 1830.

(54) Tiennot. — *Diplôme d'Etudes Supérieures Rennes*, 1952 (tirage limité).

DISCUSSION

M. Bauer :

1) S'il est possible d'interpréter beaucoup de faits par des défauts de réseaux, je crois nécessaire d'insister sur la différence essentielle entre les effets diélectriques que présente un cristal ionique, où le champ électrique peut produire une translation des ions si le réseau présente des défauts, et les effets de rotation dans les cristaux à molécules polaires.

2) Question de méthode. Les courbes de dispersion à température constante $\varepsilon'(\nu)$, $\varepsilon''(\nu)$ sont beaucoup plus faciles à interpréter que les courbes $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ à fréquence constante.

ÉTUDE DES MOLÉCULES D'EAU PAR LES RADIOFRÉQUENCES

par J. B. HASTED

M. A. ; D. Phil. ; University College, Londres

Les études diélectriques dans des champs électriques alternatifs du comportement de l'eau, de la glace et des molécules contenant de l'eau ont conduit à la mesure des fréquences caractéristiques de « relaxation » auxquelles les dipôles H_2O se réorientent en moyenne. En dehors des régions de dispersion situées dans l'infrarouge qui sont responsables de la valeur de constantes diélectriques $\varepsilon = 4$ pour l'eau liquide [1] dans le lointain infrarouge, il y a une augmentation apparente de la constante diélectrique à une valeur de l'ordre de 5 dans la bande millimétrique [2, 5] et une dispersion dans la bande centimétrique amenant la constante diélectrique jusqu'à environ 80. Cette fréquence de relaxation a été étudiée en présence d'ions [3, 15] et de molécules polaires [4], et pour l'eau en surfusion [5]. On a observé deux fréquences de relaxation de la molécule d'eau absorbée dans le gel de silice à des températures bien au-dessous de 0° C [6], et un seul temps de relaxation pour l'eau absorbée dans la cellulose. La molécule H_2O se relaxe dans la glace à des fréquences encore plus basses [8].

Dans la figure 1, on trace un diagramme logarithmique de quelques-unes de ces fréquences de relaxation ν_c en fonction de l'inverse de la température.

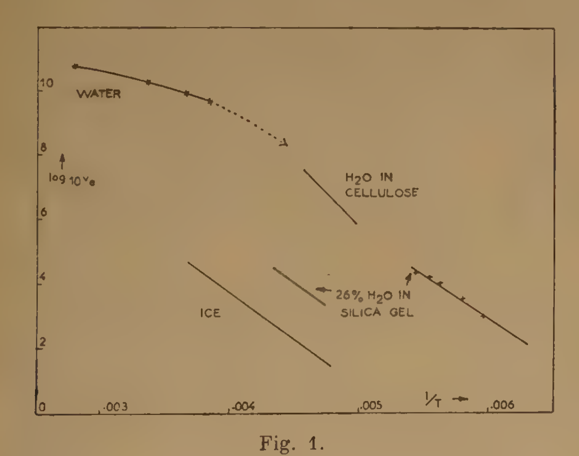


Fig. 1.

Le but de cet exposé est d'interpréter ces phénomènes à l'aide d'un modèle approché simple de l'eau liquide, dans lequel nous considérons les populations des molécules dans différents états de liaison, c'est-à-dire, liées à quatre, trois, deux, une ou zéro voisines. Cette conception fut d'abord utilisée pour interpréter les données de l'infrarouge [9] et le présent modèle fut d'abord décrit [4] pour interpréter quantitativement la variation avec la température de la constante diélectrique de l'eau à basse fréquence.

Nous traitons l'eau liquide comme un ensemble statistique de molécules dans ces états, les molécules passant d'un état à un autre par la « rupture » et la « formation » de liaisons. Pour une valeur donnée p de liaisons hydrogéne brisées, il y aura un pourcentage d'équilibre n_i de molécules formant i liaisons ($i = 1, 2, 3, 4$). Si nous supposons que la probabilité pour qu'une liaison soit brisée en un temps donné est indépendante du type de la liaison, la probabilité de rupture d'une liaison donnée d'un type i-j entre deux molécules d'eau formant i et j liaisons respectivement ($i, j = 1, 2, 3, 4,$) est $m_{ij}\, f_1(T)\, e^{-\Delta H/RT}$ où ΔH est l'énergie de liaison, m_{ij} le nombre de liaisons de ce type pour cent molécules d'eau, $f_1(T)$ est fonction uniquement de la température. La probabilité de formation d'une liaison donnée i-j dans le même temps est $n_{j-1}\, n_{j-1}\, f_2\,(T, p)$ où $f_2\,(T,p)$ est une fonction à la fois de la température et de l'état des molécules d'eau environnantes. On peut écrire qu'à l'équilibre ces deux probabilités sont égales ce qui donnera dix équations pour $i, j = 1, 2, 3, 4$. Nous pouvons aussi écrire :

$$\sum_{i=0,\dots 4} n_i = 100$$

$$\sum_{i,j=1,\dots 4} m_{ij} = 2\,(100 - p)$$

et :

$$i\, n_i = m_{ii} + \sum_{=1\dots 4} m_{ij} \qquad \text{pour } i = 1, \dots 4$$

Nous avons ainsi seize équations à partir desquelles on peut déterminer pour une valeur donnée de p, les 16 inconnues m_{ij}, n_i et le rapport $f_1(T)e^{-\Delta H/RT}/f_2(T, p)$. L'hypothèse de base est que l'énergie libre de rupture ne varie pas avec i, j.

Afin de calculer les valeurs de n_i à une température donnée, il faut d'abord faire une estimation de p. Il y a de larges divergences entre les estimations de différents auteurs, ainsi :

PAULING [10] 16 % à 0° C.

LENNARD-JONES et POPLE [11] très petit.

CROSS, BURNHAM et LEIGHTON [9], ~ 50 % à 40° C.

La présente estimation de p égale 9 % à 0° C [4] fut faite afin d'adapter la constante diélectrique basse fréquence de l'eau calculée en sommant les contributions des différents états obtenues par l'application de la théorie de KIRKWOOD. Le fait que cette estimation est de 7 % plus basse que celle de PAULING indique qu'il y a une contribution à la chaleur latente de fusion de la glace, due à la flexion des liaisons hydrogène envisagée par LENNARD-JONES et POPLE. Une telle flexion a lieu sans aucun doute et joue un rôle important dans la détermination des propriétés de l'eau liquide ; cependant la rupture des liaisons doit certainement intervenir à des températures plus élevées, de sorte que la présente étude, quoique très simplifiée, a une base dans la réalité.

En utilisant une variation de ρ en fonction de la température calculée à partir des chaleurs spécifiques, nous avons calculé les valeurs de n_i données dans le tableau I, où se trouvent aussi la constante diélectrique expérimentale ε et sa valeur calculée à partir de la formule.

$$\varepsilon = n^2 + \varepsilon_{vib} + \frac{6\pi N}{v} \sum_{i=0\,\dots\,4} \frac{n_i}{100}\, g_i K \mu_i^2$$

où n est l'indice de réfraction, ε_{vib} la contribution des vibrations du réseau aux fréquences infrarouges, v est le volume moléculaire, et g_i et μ_i sont calculés pour la molécule i-liée d'après la théorie de KIRKWOOD. Pour que la valeur de ε soit 3,2 pour la glace aux hautes fréquences, ε_{vib} doit être pris égal à 1,4.

TABLEAU I

T	kcal/mole	p%	n_4	n_3	n_2	n_1	n_0	ε_{calc}	ε_{exp}
Glace.									
0°C	12.2	0	100	0	0	0	0	92.7	92
Eau.									
0°C	10.7	9.0	72.4	20.0	6.0	1.5	0.1	89.0	88.2
25	10.5	11.3	67.0	23.2	7.6	2.0	0.2	78.3	78.2
60	10.1	15.8	58.5	25.8	11.0	3.8	0.9	65.8	66.6
100	9.7	20.2	49.8	28.3	15.0	6.0	1.5	53.7	55.4
200	8.4	34.1	28.8	29.1	24.4	14.1	4.9	31.6	34.6
300	6.0	61.3	5.0	14.7	26.3	33.0	21.0	15.2	17.7
370	1.9	100.0	0	0	0	0	100.0	7.4	9.7

Supposons que la valeur de la constante diélectrique de l'eau dans l'infrarouge lointain soit plus élevée que celle de la glace en raison de la présence de molécule 0 ou une fois liées, qui sont libres de tourner à ces fréquences. Suivant la formule ci-dessus elles contribueront de 0,7, de sorte que ε = 4,0, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [1].

Supposons en outre que la dispersion dans la région millimétrique est due à la rotation d'une molécule 2-liée symétriquement, comme dans la figure 2.

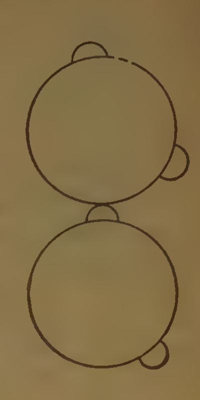


Fig. 2.

Ceci contribuera de 1,6 à 25°, de sorte que ε = 5,5, ce qui est en assez bon accord avec les valeurs expérimentales (ε ~ 5) [2, 5, 12]. De récentes mesures aux microondes de 0 à 60 °C dans ce laboratoire ont été analysées en portant ε' en fonction de $\varepsilon/1 + (\lambda s/\lambda)^2$, ce qui donnera une ligne droite coupant les axes $y = 0$, 1 à $x = \varepsilon_{\text{basse fréquence}}, \varepsilon_{\text{haute fréquence}}$. Une analyse par la méthode des moindres carrés de ces lignes droites montre que $\varepsilon_{\text{haute fréquence}}$ augmente avec la température, quoique peut-être moins qu'il serait attendu sur la base du calcul avec les données actuellement disponibles (tableau II). Il faut souligner cependant que la précision dans l'estimation de $\varepsilon_{\text{haute fréquence}}$ n'est pas grande, et dépend de l'absence de distribution de temps de relaxation dans le domaine des microondes.

TABLEAU II

T	$\varepsilon_{\text{haute-fréquence}}$ calculée	$\varepsilon_{\text{haute-fréquence}}$ expérimentale
0°C	5.0	5.0
10°	5.2	5.0
20°	5.5	5.2
30°	5.7	5.2
40°	6.0	5.6
50°	6.3	5.8
60°	6.6	5.9

La rapide augmentation de la constante diélectrique dans la région des microondes suggère que les liaisons se rompent et se reforment. Nous avons supposé que la molécule doublement liée de manière asymétrique peut tourner dans la région des ondes millimétriques, de sorte que le facteur déterminant la réorientation des *molécules triplement et quadruplement liées* sera la vitesse de leur conversion en molécules doublement liées de manière asymétrique. Cette vitesse dépendra de la probabilité de rupture

d'une liaison f_1 (T) $e^{-\Delta H/RT}$ et du nombre de types de liaison à partir desquels cet état peut être formé, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{\tau} = 2\,(m_{33} + m_{34} + m_{31} + m_{31})\; f_1\,(\tau)\; e^{-\Delta H\,RT}$$

$$= 2\; n_3\; f_1\,(\tau)\; e^{-\Delta H\,RT}$$

Il est bien connu que le diagramme logarithmique du temps de relaxation de l'eau aux microondes en fonction de l'inverse de la température est légèrement incurvé et on a trouvé (4) que le diagramme de log $n_3\,\tau$ était linéaire, correspondant à une énergie d'activation d'environ 3 kcal/mole pour la « rupture » et la « réformation » d'une liaison, qui est naturellement plus faible que l'énergie de liaison (4,5 kcal/-mole) correspondant à la séparation complète de deux molécules d'eau.

Cependant Freymann et ses collaborateurs (6), ont trouvé pour l'eau absorbée par le gel de silice des temps de relaxation considérables et une énergie d'activation apparente élevée, de l'ordre de 12 à 14 kcal/mol. L'un de ces temps de relaxation est presque aussi important que celui de la glace et dépend du poids de l'eau absorbée. L'autre temps de relaxation est plus court et indépendant du poids de l'eau absorbée ; Freymann l'attribue à un phénomène de relaxation de l'eau absorbée à l'état liquide. Bien que dans ce cas la courbe $\log \nu_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ s'extrapole correctement aux valeurs correspondant à l'eau liquide (voir fig. 1), l'apparente différence des énergies d'activation reste à expliquer. Il faut alors admettre que pour des températures de l'ordre de — 100° C la valeur de p, et par conséquent celle de n_3, sont très faibles et dépendent peut-être considérablement de la température. Par conséquent ni le tracé logarithmique de la fréquence de relaxation ne pourra être une extrapolation linéaire de celle obtenue pour l'eau liquide, ni l'énergie d'activation apparente ne correspondra à sa vraie valeur. Une valeur de $n_3 \approx 0{,}002$ % à — 100° C suffit pour assurer l'accord entre les temps de relaxation de l'eau liquide et de l'eau absorbée. Un coefficient de température de l'ordre de 10 pour n_3 dans la région de 160 à 180° K mettrait en accord les énergies d'activation. Il est évidemment impossible de calculer dans cette région de température les valeurs de p à partir de mesures de chaleurs spécifiques, car la précision de telles mesures devrait être considérable. Il ressort toutefois des extrapolations des données de chaleurs spécifiques obtenues dans la région de 0° à 100° C que p doit être très faible et qu'il est possible d'effectuer des mesures de chaleurs spécifique qui le démontreraient. Si, d'autre part cette relaxation est due à un processus différent, par exemple à un processus qui dépend de la valeur de n_2, alors la valeur absolue et le coefficient de température de p n'auraient pas besoin d'être aussi faibles puisque dans cette région, $n^2 \sim p^2$ tandis que $n_3 \sim p$ (*).

Dans ce cas le faible temps de relaxation correspondrait à celui de l'eau dans le domaine millimétrique et le temps de relaxation plus élevé à celui de l'eau dans la région des microondes. Mais il serait alors difficile d'expliquer pourquoi ce dernier dépend du poids de l'eau absorbée. Une telle dépendance, en effet, indiquerait que le processus de relaxation fait intervenir celles des molécules directement fixées sur le gel de silice. Lorsque la quantité de l'eau absorbée augmente la structure de la surface est perturbée, les forces de liaisons diminuent et le temps de relaxation également.

Dans le cas de la glace le processus de relaxation doit faire intervenir la rupture d'au moins deux ou trois liaisons hydrogène. Ceci résulte des énergies d'activation élevées calculées à partir du temps de relaxation considérable, que Auty et Cole (8) ont mesuré et dont le logarithme varie linéairement avec l'inverse de la température. Ces auteurs ont montré que la faible conductivité spatiale de la glace constituait un argument contre tout mécanisme de sauts des protons suivis par une réorientation moléculaire. Ils pensent plutôt à des réorientations moléculaires rendues possibles par des imperfections du réseau. Le processus déterminant semble être constitué non pas par la vitesse de formation de molécules à triple liaison, mais plutôt par leur réorientation, bien que ces deux processus conduisent à la même dépendance logarithmique de la température.

Le processus de relaxation dans des solutions ioniques et autres s'interprète également à l'aide du modèle statistique.

Des ions négatifs de grandes dimensions, ainsi que des chaînes d'hydrocarbures dont l'interaction avec l'eau est faible n'influent que faiblement sur p ; car lorsque ces ions s'introduisent dans la « structure détruite » celle-ci se réarrange sans rupture de liaisons ; il s'ensuit que trois molécules liées (ou moins) trouvent la molécule ou l'ion dissous. Les réarrangements des molécules d'eau autour d'un ion positif par contre, entraînent la rupture de liaisons et par conséquent une augmentation de p ; les liaisons supplémentaires, s'établissant avec des radicaux de solutés organiques contenant des atomes O et N, auront pour effet de diminuer p. Un essai semiquantitatif (4) a été fait pour relier les variations de p aux temps de relaxation observés pour certaines solutions à 25° C. Récemment une série de mesures

(*) Les mesures récents de Freymann indiquent que le phénomène de relaxation est bien différent qu'en eau liquide.

a été entreprise entre 0 et 60° C. La longueur d'onde de relaxation λ_s obéit à l'équation :

$$\lambda_{s\ solution} = \lambda_{s\ eau} - c\ \delta\lambda_s$$

où c désigne la molarité. La figure 3 représente la variation de $\delta\lambda_s$ en fonction de la température pour des cas typiques comme NaBr et $C_2H_5COO^-$ (courbes A et C).

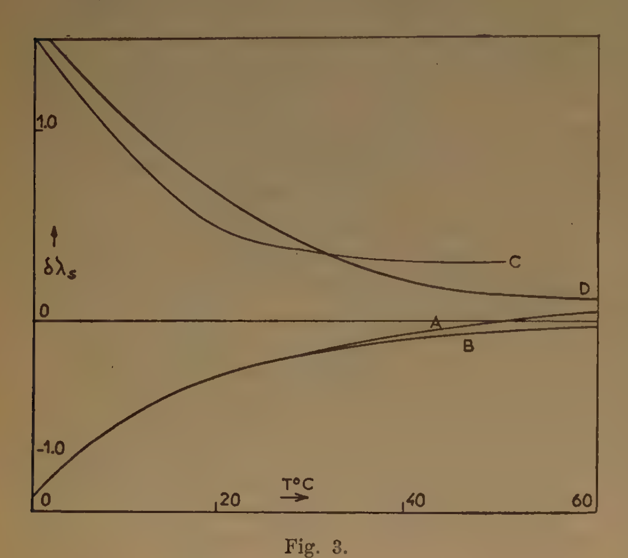


Fig. 3.

A titre de comparaison nous avons calculé les valeurs de $\delta\lambda_s$ à partir de l'équation :

$$\frac{\lambda_s + \delta\lambda_s}{\lambda_s} = \frac{n_3 + \Delta\mu_3}{n_3} = \frac{f(p + \Delta p)}{f(p)}$$

où $n_3 = f(p)$ désigne une équation établie précédemment pour rendre compte de la variation de n_3 en fonction de p. Les valeurs $\delta\lambda_s$ ainsi trouvées sont en accord raisonnable avec l'expérience, à condition de prendre $\Delta p = +6$ pour NaBr et $\Delta p = -4$ pour $C_2H_5COO^-$.

Puisqu'une solution molaire contient approximativement 50 molécules d'eau par paire d'ions et qu'il y a 100 liaisons pour 50 molécules d'eau les valeurs des Δp ci-dessus correspondent à une rupture de 6 liaisons par l'ion Na et à une formation de 4 liaisons par l'ion propionate. Les variations considérables du temps de relaxation aux basses températures pourrait bien indiquer, d'une façon semiquantitative, la rupture de liaisons à la suite de déformations de la structure de l'eau par les ions positifs. Quelques-unes des mesures avec des solutés organiques pourtant ont révélé un comportement différent, dû à la relaxation de la molécule de soluté.

Les molécules d'eau de la première couche entourant l'ion positif par exemple, seront orientées de telle façon que leur dipôle soient dirigés à peu près radialement vers l'extérieur. Ces dipôles ne pourront donc pas se réorienter dans un champ électrique, même lorsque la fréquence de ce dernier est faible. Il est possible de calculer le nombre de ces molécules, liées de façon à ne pas pouvoir tourner (irrotationnelle), à partir de la constante diélectrique statique des solutions, ε_s, à l'aide des équations :

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{eau} - \delta c$$

$$\delta = \beta \left[v \left(\frac{\varepsilon_{eau} - \varepsilon_{\infty\ soluté}}{1.000} \right) + v_\omega \left(\frac{\varepsilon_{eau} - \varepsilon_{\infty\ eau}}{1.000} \right) n \right]$$

où v = volume molaire réel du soluté ;

v_ω = volume molaire de l'eau [4].

Le paramètre β est obtenu à l'aide de la théorie des solutions de particules de constante diélectrique faible dans un solvant de constante diélectrique élevée [13, 14]. Les valeurs ainsi trouvées pour le nombre des molécules d'eau ne pouvant tourner sont raisonnables (p. ex. $n_{irr} = 6 \pm 1$ pour NaBr et $n_{irr} = 0$ pour plusieurs molécules organiques simples). On a également pu faire des estimations du nombre de ces molécules d'eau ne pouvant tourner dans le cas des protéines globulaires [15]. Cette théorie dépend malheureusement du paramètre β qui, lui, varie avec la forme des particules. Pour des sphères les calculs montrent que β = 1,5, pour des aiguilles β = 1,6 et pour des disques β devient très grand. Jusqu'à présent aucun contrôle expérimental de la valeur de β n'a été fait, bien que la théorie a été employée par beaucoup d'auteurs. Récemment nous avons entrepris une telle détermination expérimentale à l'aide d'un latex de globules de polystyrène en solution savonneuse. De tels latex sont employés pour l'étalonnage de microscopes électroniques.

Le latex que nous avons choisi, contenait des grosses particules dont la sphéricité a été établie par un examen au microscope optique. En appliquant la théorie aux mesures dans le domaine des microondes et en combinant ces résultats à des mesures en microondes faites sur la solution savonneuse nous avons trouvé, en nous basant sur la constante diélectrique et la proportion volumétrique du polystyrène β = 1,49 ± 0,03 pour des particules sphériques. Si donc il est admissible d'assimiler l'ensemble des ions et de leur gaine d'hydratation à des sphères, la théorie semble raisonnable.

Pour des molécules, dont la configuration est complexe, par exemple des protéines, la théorie fournit des résultats moins satisfaisants. En ce qui concerne l'eau contenue dans des solides un modèle spécifique pour chaque cas doit être employé. Il serait peut-être possible d'étudier des molécules complexes en solution en effectuant des mesures de constantes diélectriques sur des modèles macroscopiques en matière plastique agités dans le liquide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Bauer et M. Magat. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, p. 93.
(2) C. H. Collie, J. B. Hasted et D. M. Ritson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, p. 145.
(3) J. B. Hasted, D. M. Ritson et C. H. Collie. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, p. 1.
(4) G. H. Haggis, J. B. Hasted et T. J. Buchanan. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, p. 1452.
(5) J. A. Lane et J. A. Saxton. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **213**, p. 400 (1re partie).
(6) Mme M. Freymann et R. Freymann. — *Comptes Rendus*, 1951, **232**, p. 401, p. 1096.
(7) Mlle M. J. Rolland et R. Bernard. — *Comptes Rendus*, 1951, **232**, p. 1098.
(8) R. P. Auty et R. H. Cole. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, p. 1309.
(9) Cross, Burnham et Leighton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1134.
(10) L. Pauling. — *Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948).
(11) J. Lennard-Jones et J. A. Pople. — *Proc. Roy. Soc., A*, 1951, **205**, p. 155.
(12) H. F. Cook. — *British Journal of Applied Physics*, 1952, **3**, p. 249.
(13) D. Polder et J. H. Van Santen. — *Physica*, 1946, **12**, p. 257.
(14) H. Fricke. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, p. 575.
(15) J. A. Lane et J. A. Saxton. — *Proc. Roy. Soc., A*, 1952, **214**, p. 531.

DISCUSSION

M. Ubbelohde :

Deux remarques peuvent être faites. La première se rapporte à la nomenclature. Par « liaisons rompues », M. Hasted veut dire en réalité le nombre de points d' « attachement du proton » sur la molécule d'eau, points qui sont inefficaces par suite d'absence de protons. Comme l'usage généralement accepté du terme « rupture de liaison » par les chimistes est très différent, il est désirable de changer la nomenclature pour éviter des confusions.

La deuxième remarque est d'ordre statistique. Il est très suggestif de considérer des effets de relaxation diélectrique comme des défauts de réseau. Mais la question se pose : à partir de quelle concentration, pour un nombre donné de coordination, la statistique des défauts de réseau *indépendants* perd sa validité ?

On doit supposer qu'une sorte de statistique des défauts *coopératifs* doit devenir importante à des concentrations de l'ordre de 10 à 15 %. Des calculs de défauts coopératifs, même sur un modèle très simple, pourrait servir de guide utile.

M. Bauer :

1) Je rappelle un travail de M. Prigogine sur la mesure, par absorption infrarouge, du nombre de « liaisons H rompues » dans l'eau, travail repris avec plus de précision par M. Mecke. Y a-t-il concordance entre les calculs de M. Hasted et les résultats spectroscopiques ?

2) Dans la formule $\frac{1}{\lambda_s} = n_3 \exp(-U/KT)$ que représente exactement U ? Je rappelle que U doit être du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation du coefficient d'autodiffusion des molécules d'eau dans le liquide. Peut-on préciser ?

Réponse de M. Hasted à MM. Ubbelohde et Bauer.

La courbe logarithmique temps de relaxation-température pour l'eau liquide est incurvée, et on a d'abord estimé que l'énergie d'activation était de l'ordre de 4,5 kilocal./mole. Mais si l'on effectue la correction en tenant compte du nombre de molécules triplement liées, on obtient une ligne droite qui donne une énergie d'activation de 3 kilocal./mole. Une telle énergie est à prévoir pour le processus désigné comme « rotation de la molécule non symétriquement doublement liées ». Le processus fournit une bonne illustration de la remarque de M. Ubbelohde : il est erroné de parler de « rupture de liaison » dans le sens chimique du terme. Il n'est pas possible d'envisager de la même façon les données sur la viscosité de l'eau liquide. Un tel procédé conduirait à des erreurs, car l'écoulement visqueux macroscopique est certainement un processus complexe. Il n'y a pas de doute que les données sur la relaxation de la glace qui ne dépend pas de la température par une simple loi logarithmique, peuvent être envisagées de la même façon. La proportion des « défauts de réseau » dépendant de la température est probablement assez faible pour qu'une étude statistique du type Frenkel-Schottky pour le solide seulement soit possible.

LE COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE ET LES MODULES D'ÉLASTICITÉ DE MONOCRISTAUX DE GLACE

par F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER
E. P. F. Zurich

présenté par M. STEINEMANN

RÉSUMÉ

Discussion de deux travaux effectués à l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich qui traitent :

a) la fabrication ;

b) le comportement diélectrique ;

c) les cinq modules d'élasticité de monocristaux de glace (1,2).

Les résultats du travail sur le comportement diélectrique ont été comparés avec les résultats obtenus par AUTY-COLE (3) avec de la glace polycristalline (bien que leur méthode de réfrigération ait plutôt donné des monocristaux). La constante diélectrique statique obtenue par extrapolation des mesures à la fréquence 0 a été comparée avec les calculs de POWLES (4). Les modules d'élasticité ont été comparés avec ceux calculés par A. PENNY (5).

---

a) La fabrication des monocristaux.

La glace appartient au système hexagonal avec coordination tétraédrique des noyaux d'oxygène. L'axe optique *c* est une croissance préférée. La plupart des cristaux ont été fabriqués dans une cave de réfrigération d'une brasserie à environ — 20° C d'après la méthode de KYROPOULOS (6, 7) qui, jadis, a été développée pour des monocristaux de NaCl.

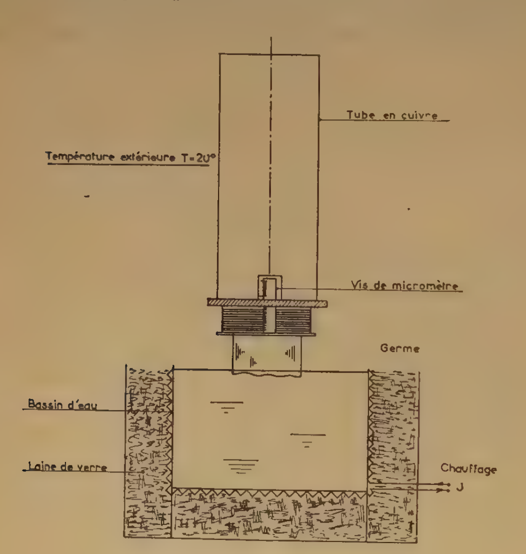


Fig. 1. — Appareil pour la fabrication.

Dans un bassin isolé, l'eau était maintenue à environ + 0,5° C par quelques spires de chauffage électrique. Un tube en cuivre de 50 cm de longueur et 7 cm de diamètre portait à son extrémité inférieure une vis de micromètre qui permettait de le lever de 0,4 à 0,8 mm par heure. On y collait un germe de glace monocristalline provenant d'un autre élevage, l'axe optique parallèle à l'axe du tube qui est un bon conducteur de chaleur.

Ainsi, le gradient de température était dans la direction de croissance du cristal. De cette manière, on obtenait après environ six jours des monocristaux de 6 cm de diamètre et jusqu'à 10 cm de longueur. Les cristaux étaient parfaitement transparents seulement si l'axe de croissance coïncidait avec l'axe optique. Tout autre essai a échoué, les cristaux se troublant ou étant striés de fentes.

b) La préparation pour les mesures.

On a préparé les cristaux selon la méthode du « saucisson coupé en morceaux ». Une lame métallique chauffée électriquement à environ + 1° C et chargée d'un poids convenable, coupait la tige en environ une heure. Des deux côtés de la lame, la glace fondait jusqu'à 1 à 2 mm de profondeur, mais le regel examiné au microscope polarisant ne révélait pas d'inhomogénéités.

On polissait les surfaces sur des papiers buvards (à la main) et contrôlait l'orientation parallèle ou orthogonale à l'axe optique au microscope polarisant. Sur la surface lisse, on collait une plaque de verre d'environ 1 mm d'épaisseur pour les mesures en élasticité ou une électrode en argent de 0,1 mm pour les expériences diélectriques. On chauffait les plaques à + 1 à 2° C et on les pressait sur le cristal. Ce procédé n'était guère nuisible à la surface puisque la zone qui fondait était extrêmement mince. La surface libre se troublait aussitôt, ce qui est dû à l'évaporation de quelques molécules d'eau même à la température de — 20° C. La plaque de verre ne dérangeait pas sensiblement les expériences d'élasticité. Ceci était vérifié par des mesures de contrôle avec un quartz.

c) L'anisotropie de la constante diélectrique $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

Les constantes diélectriques ont été obtenues par mesure de la capacité et de la résistance équivalente aux pertes diélectriques avec un pont. Le condensateur formé par le monocristal (épaisseur moyenne 6 à 12 mm) et les deux électrodes en argent étaient maintenus à une température rigoureusement constante ($\pm$ 0,01° C, valeur absolue de la température $\pm$ 0,1° C). Les mesures ont été exécutées avec des fréquences entre 50 et 5.10^4 c./sec. pour de différentes températures entre — 5 et — 60° C. La valeur de la capacité du condensateur vide a été calculée. La tension au cristal était 1 volt.

1) *Mécanisme d'* $\varepsilon^*(\omega)$ en fonction de la fréquence pour une température fixe. En se basant sur un seul mécanisme d'orientation des dipôles permanents sous l'influence d'un champ électrique extérieur, on obtient une exponentielle du temps pour l'orientation des dipôles après l'application d'un champ électrique constant à $t = 0$:

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{Fröhlich } (^8).$$

ε_∞ représente la contribution de la polarisation électronique (sans inertie), ε_0 la valeur statique finale — selon la loi de Langevin ou autre. ε_∞ est en même temps la valeur que l'on obtient pour de très hautes fréquences, $\varepsilon_\infty = n^2$, qui ne dépend pas de la température. τ est le temps de relaxation. ε_0 et τ dépendent de la température. Pour un champ alternatif de fréquence circulaire ω, on obtient pour une température fixe l'expression complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}$$

ou :

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}\,;\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\,;\ \operatorname{tg}\delta$$

$$= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\,\omega^2\tau^2}\,\omega\tau$$

Ceci représente dans le plan de Gauss pour ε^* (après élimination de $\omega\tau$ des deux équations pour ε' et ε'') un demi-cercle dont le centre est sur l'abscisse (Cole-Cole-plot). S'il s'agissait d'un spectre des valeurs du temps de relaxation τ, le centre du demi-cercle serait sous l'axe des ε' ou le demi-cercle serait tordu, les points expérimentaux se plaçant toujours à l'intérieur du cercle. Le centre sur l'abscisse confirme ainsi l'existence d'un seul mécanisme dipolaire.

Les mesures parallèles et perpendiculaires à l'axe optique (indices c et $\perp c$) sont indiquées partiellement dans la figure 2 et montrent l'anisotropie $(\varepsilon c - \varepsilon\perp c)/\varepsilon c$ qui est de 15 % à — 5°, 12 % à — 20° et 8 % à — 40° C pour une fréquence de 1 kc/sec.

Chaque diagramme donne une valeur de la constante diélectrique statique ε_0 et du temps de relaxation τ pour la température indiquée. Le temps de relaxation est obtenu comme valeur réciproque de

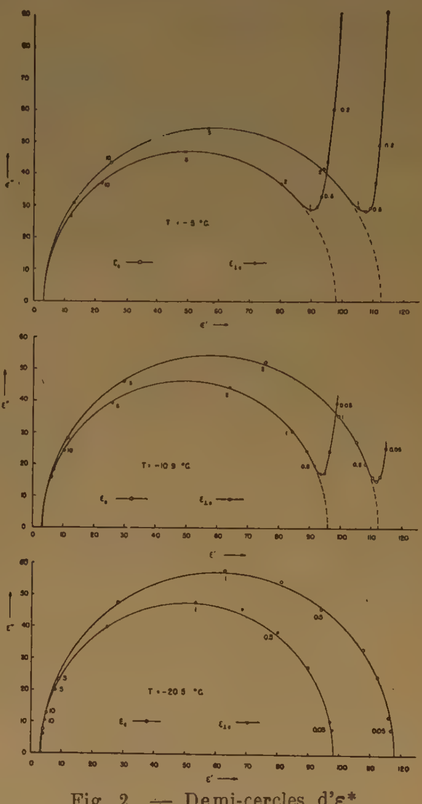


Fig. 2. — Demi-cercles d'ε^*

Les demi-cercles donnent les valeurs complexes *d'* $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ dans le plan de Gauss. Les petits chiffres indiquent les fréquences en kc/sec. Les mesures avec de hautes fréquences sont du côté gauche, celles avec de basses fréquences du côté droit. Comme ε_∞, on a adopté la valeur de Lamb, *Proc. Phys. Soc.* (1949), **B 62**, 272, $\varepsilon_\infty = 3{,}18$. L'anisotropie disparaît pour de hautes fréquences. La conductibilité pour le courant continu, qui provoque la divergence d' ε'', disparaît pour de basses températures. Marge d'erreur probable environ 3,5 à 4,5 %.

la fréquence circulaire qui correspond au maximum *d'* $\varepsilon''(\omega)$ et au point d'inflexion *d'* $\varepsilon'(\omega)$. ε_0 est obtenu par extrapolation des demi-cercles :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \lim_{\omega \to 0} \varepsilon'(\omega) \\ \tau &= 1/\omega\,(\varepsilon''\text{max}) \end{aligned}\right\}\ \text{pour T} = \text{fixe}$$

La divergence des valeurs *d'* ε'' pour les basses fréquences est provoquée par la conductibilité du cristal pour le courant continu et par les impuretés. L'eau employée par Auty-Cole était plus soigneusement purifiée que la nôtre et leurs valeurs *d'* ε^* sont sur des demi-cercles parfaits. Pour de basses températures, la divergence disparaît toujours.

2) *Variation avec la température* de la constante statique ε_0 et du temps de relaxation τ.

On a besoin de modèles ultérieurs.

A) *Pour* ε_0, les calculs ont été accomplis par POWLES (4) en deux étapes :

I) En supposant une probabilité égale pour toutes les configurations de dipôles possibles selon le modèle de PAULING (9). Ceci lui permet de calculer exactement la constante statique à 0° C :

$$\varepsilon_0 = 77{,}3$$

et l'indication que l'anisotropie « ne peut pas être grande ».

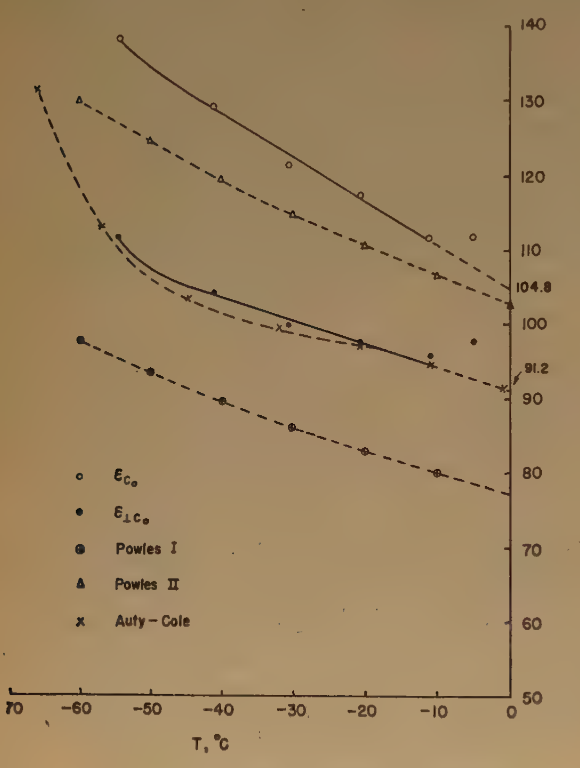


Fig. 3. — Constante diélectrique statique.

La figure donne une comparaison des valeurs de la constante diélectrique statique ε_0 calculées par POWLES, I et II, et les valeurs expérimentales de JONA et d'AUTY-COLE. La coïncidence des valeurs d'AUTY-COLE pour de la glace polycristalline et de JONA pour les mesures perpendiculaires à l'axe optique d'un monocristal n'a pas de signification définitive.

II) En y ajoutant une discussion de l'énergie électrostatique de l'interaction des dipôles dans de différentes zones de voisinage, il obtient par extrapolation d'une série de termes convergents (s'ils sont bien choisis) la valeur pour 0° C :

$$\varepsilon_0 \approx 103$$

Une indication concernant l'anisotropie n'est pas possible. Il est intéressant de savoir que la théorie de DEBYE-FRÖHLICH, qui aboutit au demi-cercle, est basée essentiellement sur l'absence absolue d'interaction dipolaire, mais les résultats expérimentaux correspondent plutôt aux calculs de POWLES II qui tient compte de cette interaction.

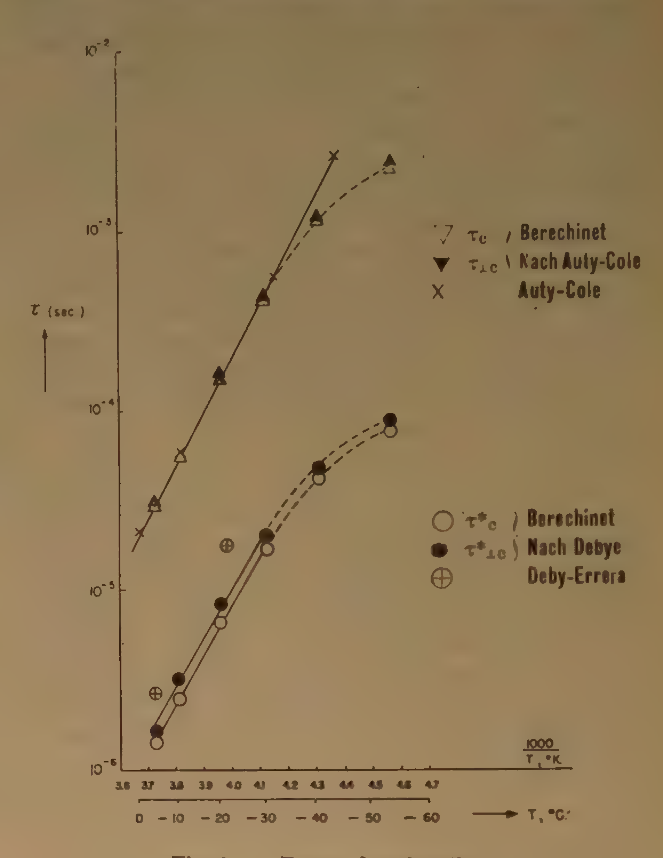


Fig. 4. — Temps de relaxation.

Les temps de relaxation mesurés par AUTY-COLE et JONA donnent le même résultat pour le temps de relaxation macroscopique. En choisissant l'expression de DEBYE (champ intérieur de LORENTZ), les valeurs τ_c^* et $\tau^*_{\perp c}$ diffèrent légèrement. Le temps de relaxation moléculaire dépend donc du choix du champ intérieur. Les deux cercles croisés indiquent d'anciennes mesures de DEBYE-ERRERA.

B) *Temps de relaxation* τ. — D'après FRÖHLICH (10), les protons qui veulent sauter d'une position d'équilibre à l'autre doivent traverser un potentiel de hauteur H. La probabilité pour un changement de place est donc $\sim \exp(-H/kT)$, la période $\tau \sim \exp(H/kT)$. Si on reporte $\log \tau$ en fonction de $1/T$, on obtient une ligne droite d'inclinaison H/k. Les expériences donnent τ, tandis que l'ancienne théorie de DEBYE (11) emploie une expression :

$$\tau^* = \tau \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}$$

qui tient compte du champ intérieur de LORENTZ. Elle a été désignée « intrinsic relaxation time » par BÖTTCHER (12). POWLES (13) distingue « decay time τ » (macroscopique) et «relaxation time τ^*» (moléculaire). Si on tient compte du champ intérieur, les valeurs pour τ^*_c et $\tau^*_{\perp c}$ sont légèrement différentes, l'inclinaison restant la même.

d) Les modules d'élasticité.

Le schéma des modules d'élasticité pour le système hexagonal se réduit de 21 à 5 constantes :

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & 0 & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & 0 & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{vmatrix}$$

Ces modules ont été calculés par A. PENNY (5), en se basant pour la mécanique des oscillations réticulaires sur le modèle de BARNES (14) qui prescrit l'emplacement des protons à mi-chemin entre deux noyaux d'oxygène. Si on voulait se baser sur le modèle plus correct de PAULING (9) qui a été vérifié par la diffraction des neutrons (WOLLAN, DAVIDSON, SHULL (15)) et qui met un proton à un tiers du chemin entre deux noyaux d'oxygène, formant ainsi des molécules d'eau à l'intérieur du cristal de glace, les problèmes mathématiques deviennent insolubles.

On a déterminé les cinq modules d'élasticité selon la méthode de BERGMANN-SCHÆFER (16, 17) où l'on examine les images de diffraction d'ondes électromagnétiques polarisées qui traversent le cristal le long de l'axe optique. Cette diffraction est provoquée par le réseau nodal des ondes stationnaires ultrasoniques qui ont été excitées dans le cristal par un piézo-quartz. Pour le système régulier, on obtiendrait deux cercles concentriques qui sont à attribuer aux ondes longitudinales (cercle intérieur) et transversales (cercle extérieur). Le système hexagonal provoque des distorsions de ces cercles. Une seule photo suffit. Les segments des axes cartésiens et des axes sous 45° donnent après certains calculs numériques les modules d'élasticité — pour une température de — 16° C.

c_{ik}	Exp. JONA	Calc. PENNY	
c_{11}	13,845 ± 0,08	15,2	
c_{33}	14,99 ± 0,08	16,2	
c_{44}	3,19 ± 0,03	3,2	c_{ik} en 10^{10}dyn.cm^{-2}
c_{12}	7,07 ± 0,12	8,0	
c_{13}	5,81 ± 0,16	7,0	

Ces cinq modules peuvent être réduits à deux constantes moléculaires si on se base sur une coordination exactement tétraédrique des noyaux d'oxygène. Il existe alors trois relations entre les c_{ik} qui sont remplies par les mesures de JONA.

La faible intensité de la lumière derrière le cristal nécessite de longues durées d'illumination, ce qui rend l'expérience difficile par le chauffage du cristal sous l'influence des oscillations ultrasoniques de 15 à 18 Mc/sec. Après quelques secondes seulement, les surfaces du cristal fondaient. Ainsi, on était obligé de procéder à l'illumination totale de 30 à 120 sec. par étapes de 2 à 3 secondes avec des intervalles de plusieurs minutes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER. — *Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises, Helv. Phys. Acta* (1953), **26**, 17.
(2) F. JONA et P. SCHERRER. — Elastische Konstanten von Eiskristallen, *Helv. Phys. Acta* (1952), **25**, 35.
(3) R. P. AUTY et R. H. COLE. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1302.
(4) J. G. POWLES. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1302.
(5) ANGELA H. A. PENNY. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.* (1948), **44**, 423.
(6) KYROPOULOS. — *Z. anorg. Chem.* (1926), **154**, 308.
(7) KYROPOULOS. — *Z. Phys.* (1930), **63**, 849.
(8) H. FRÖHLICH. — *Theory of Dielectrics*, Oxford Univ. Press, London 1950, S. 71.
(9) L. PAULING. — *The nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press (1948), S. 301.
(10) H. FRÖHLICH. — *Loc. cit.*, S. 66 ff, 78 ff, 89.
(11) DEBYE. — *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929.
(12) C. J. F. BÖTTCHER. — *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Amsterdam, 1952, S. 355 ff.
(13) J. G. POWLES. — *Dielectric relaxation and int. field, J. Chem. Phys.*, (1953), **21**, 633.
(14) W. H. BARNES. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A 125**, 670.
(15) E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON et C. SHULL. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1348.
(16) C. SCHÆFER et L. BERGMANN. — *Sitz. Ber. Akad.* (1935).
(17) L. BERGMANN. — *Der Ultraschall*, Berlin, 1942, S. 240.

M. Wooster :

Je voudrais insister sur un point de l'exposé de M. STEINEMANN concernant l'accord entre les mesures des constantes élastiques de la glace et les valeurs calculées par Mlle PENNY. T. D. NORTHWOOD (1947) avait mesuré le module de YOUNG et le coefficient de POISSON et les calculs de Mlle PENNY étaient basés sur ses données. Elle avait fait l'hypothèse simple que les hydrogènes sont à mi-chemin entre les oxygènes pour n'introduire que deux constantes de force atomiques. Toute autre hypothèse aurait rendu les calculs bien plus difficiles. Toutefois, l'accord entre les valeurs obtenues expérimentalement quatre ans après ses calculs et ses résultats est vraiment remarquable et suggère que son hypothèse doit serrer la réalité de près.

CONSTANTES DIÉLECTRIQUES DE QUELQUES CRISTAUX HYDRATÉS

par J. CHAPELLE et A. GALY

Centre d'Etudes Cristallographiques - Faculté des Sciences de Nancy

---

SOMMAIRE

Il n'existe aucun lien entre longueur des liaisons hydrogène et variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

Nous avons entrepris l'étude des constantes diélectriques de certains monocristaux hydratés. Jusqu'à présent, notre travail n'a pu porter que sur le domaine des basses fréquences (500-20.000 cycles-seconde). Les corps suivants ont été examinés :

Chlorure de baryum : $BaCl_2$, 2 H_2O.

La seule constante diélectrique qui ait pu être mesurée est celle qui est perpendiculaire à l'axe binaire de ce cristal monoclinique.

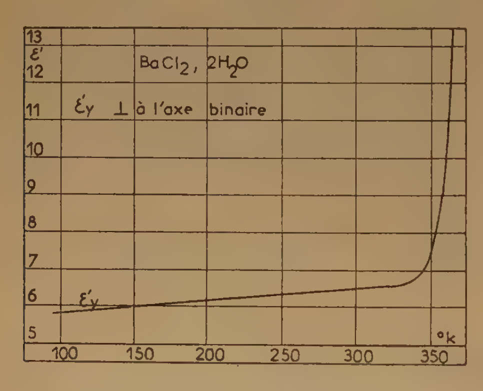


Fig. 1. — Constante diélectrique ε'_y du chlorure de baryum.

La partie réelle de la constante diélectrique (ε') augmente très lentement avec la température. Cette faible variation peut être interprétée par la diminution de l'intensité du champ cristallin lorsque la températue croît. Elle prend évidemment une valeur notable au voisinage de la température de déshydratation.

L'angle de perte est toujours extrêmement faible. Ce fait se retrouve dans tous les autres corps que nous avons examinés. Il est vraisemblable que les valeurs importantes observées par d'autres expérimentateurs proviennent de ce qu'ils travaillaient sur des poudres, qui adsorbent toujours de l'eau.

Sulfate de lithium : SO_4Li_2, H_2O.

La constante diélectrique ε'_y reste constante.

Les deux autres constantes ε'_x et ε'_y décroissent dans un intervalle de température étendu.

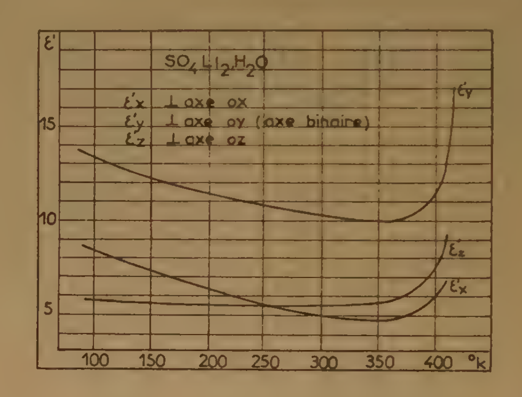


Fig. 2. — Constantes diélectriques du sulfate de lithium.

Dans ce domaine, leurs variations sont approximativement représentées par des expressions du type :

$$\varepsilon'_x = 0{,}6 + \frac{2.420}{t + 475}$$

$$\varepsilon'_y = 5{,}36 + \frac{2.420}{t + 475} \quad \text{avec } t = \text{température en °C}$$

Il y a donc peu de chances pour que ce cristal soit ferroélectrique à des températures inférieures à — 180° C.

Quelle que soit l'orientation qu'on attribue aux molécules d'eau, les liaisons H qui leur correspondent sont de l'ordre de 3 Å.

Sulfate de glucinium : SO_4Be, 4 H_2O.

Les constantes diélectriques de ce cristal quaternaire varient très peu en fonction de la température.

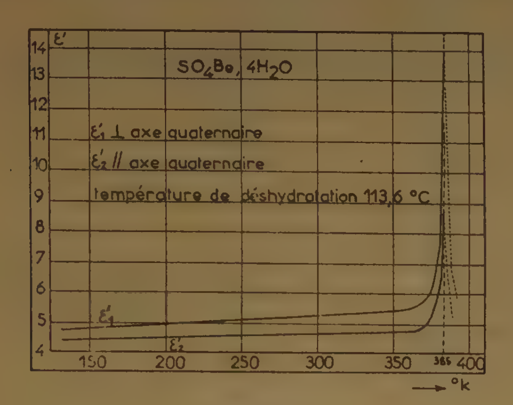


Fig. 3.

Les molécules d'eau constituant ce cristal sont liées aux atomes l'oxygène des ions SO_4 par de courtes liaisons H de 2,55 Å.

Acide oxalique : $C_2O_4H_2$, 2 H_2O.

Une orientation a jusqu'ici été étudiée. La constante diélectrique qui lui correspond ne varie rigoureusement pas en fonction de la température.

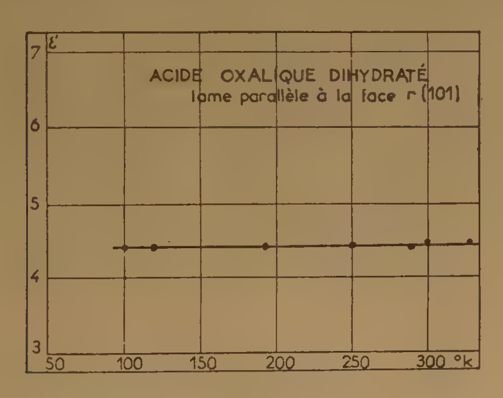


Fig. 4.

Les molécules d'eau constituant ce cristal possèdent des liaisons hydrogènes de 2,84, 2,87 et 2,52 Å.

Quelques remarques peuvent être faites, à la suite de cette étude, qui n'est encore que très partielle.

Lorsqu'on étudie le spectre RAMAN de cristaux hydratés, possédant des liaisons H inférieures ou égales à 2,8 A, les fréquences de valence de l'eau sont remplacées par des bandes d'autant plus larges que la liaison est plus courte. C'est ainsi que le sulfate de glucinium donne naissance [1] à une bande très floue s'étendant de 3.000 à 3.600 cm^{-1}.

Il n'existe par contre aucun lien simple entre longueur de liaison hydrogène et constante diélectrique ; il semble assez difficile de rendre compte de leurs valeurs en utilisant les principes sur lesquels MASON [2] s'est basé pour interpréter les phénomènes ferroélectriques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SOULMAGNON et Mme COUTURE-MATHIEU. — *C. R.*, 1950, **231**, p. 129.

(2) MASON. — *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics.*

DISCUSSION

M. Wooster :

Quelque lumière sur la polarisabilité diélectrique anormalement élevée de l'eau est jetée par une étude du comportement diélectrique de minces films d'eau entre feuilles de mica. Pour des films d'épaisseur d'eau de 5 microns, la constante diélectrique mesurée était 20. Elle tombait à 10 lorsque l'épaisseur était réduite à 10 microns (L. S. PALMER, A. CUNNLIFFE et J. M. HUGHES, 1952). Une étude diélectrique de l'argile humide montre également que les films d'eau pénétrant les lamelles d'argile ont une constante diélectrique plus faible que celle de l'eau libre qui est voisine de 90 (L. S. PALMER, 1952). Ainsi, lorsque les molécules d'eau se trouvent ancrées dans une structure rigide par des ions, la polarisabilité diélectrique anormalement élevée n'est plus observée.

L'EAU DANS LA CRISTALLISATION DU MALTOSE ET DU GLUCOSE ET ÉTATS DE L'EAU DE SORPTION DE L'AMIDON D'APRÈS LES SPECTRES D'ABSORPTION EN RADIOFRÉQUENCES

par P. ABADIE, R. CHARBONNIERE, A. GIDEL,
P. GIRARD et A. GUILBOT

Principes et conditions de la méthode.

L'interprétation moléculaire qu'a donnée DEBYE [1] du phénomène de la dispersion anomale, découvert par DRUDE suppose des molécules polaires, sphériques, qui suivent les oscillations du champ alternatif et présentent un effet de relaxation. Elles doivent être, en outre, éloignées les unes des autres.

En fait, ce qui intéresse les biologistes — et aussi les industriels — ce sont beaucoup moins les gaz ou les solutions diluées que suppose la théorie de DEBYE, que des solides, des poudres, des pâtes, des gels, etc... Or ces états de la matière présentent eux aussi des courbes sygmoïdes de dispersion et des courbes d'absorption passant par un maximum. Ces courbes ne sont pas superposables aux courbes de dispersion ε' (ν) et d'absorption ε'' (ν) de la théorie de DEBYE.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \qquad \text{(I)}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\,\omega \tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \qquad \text{(II)}$$

ε_0 = constante diélectrique statique, ε_∞ = constante diélectrique optique, ω période et τ le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{KT} \qquad \text{(III)}$$

η représentant une viscosité et a le rayon moléculaire.

Mais si nous considérons cette théorie comme un modèle de référence, nous pourrons interpréter ces écarts en tenant compte des différences entre les conditions qu'elle suppose et celles réalisées dans les systèmes en expérience. Généralement, au lieu d'une courbe d'absorption, nous aurons une suite de courbes qui se chevauchent, et pour chacune l'effet de relaxation aura une signification qui pourra être bien différente de celle qu'il a dans le cas de molécules polaires dissoutes dans un solvant visqueux. Devant l'impossibilité de longs développements, nous pensons que la façon la plus simple et la plus directe de donner une idée de ce qu'on peut attendre de la méthode, est de l'appliquer à des problèmes particuliers et nous avons choisi l'étude des états de l'eau de sorption de l'amidon et l'étude de l'eau de cristallisation du maltose et du glucose qui se placent dans le cadre du thème général de ce colloque.

Nous insisterons sur la remarque suivante : une longue expérience nous a montré que pour que les courbes d'absorption en radiofréquences puissent servir de base à une méthode spectrale, deux conditions indispensables doivent être réalisées :

1°) Il est nécessaire que l'état moléculaire du corps et par suite la température, soit fixé, seule variant la fréquence.

2°) L'intervalle de fréquence exploré doit être aussi étendu et continu que possible, c'est-à-dire que pratiquement on doit avoir des courbes entières d'absorption ou une suite de telles courbes. Cet intervalle de fréquences est, en effet, comme une fenêtre ouverte sur la connaissance de la structure ou de la texture. Une petite ouverture conduirait à des interprétations incomplètes ou erronnées.

Méthodes de mesures.

Les mesures ont été effectuées dans une très large gamme de fréquences (25 c/s à 24.000 Mc/s environ) par des méthodes et des appareillages divers, mais qu'on peut considérer comme classiques dans leur ensemble. Il n'est pas question, faute de place, de les décrire en détail ici ; on insistera simplement sur les dispositions adoptées pour obtenir une précision relative et une reproductibilité aussi bonnes que possible des résultats obtenus. En effet, l'exploitation de ces derniers va se faire à partir de la représentation graphique de leur variation en fonction de la fréquence. Il importe que l'allure des courbes ne soit

en aucune façon influencée par les changements inévitables d'appareils et de méthodes, ainsi que des échantillons, et reflète bien les propriétés internes du matériau étudié.

Une des premières préoccupations a été de conserver le même échantillon pour la plus grande gamme possible de fréquences et d'éviter les manipulations risquant de modifier ses propriétés (densité, humidité, etc...). Ceci a été réalisé de 25 c/s à 180 Mc/s, le condensateur plan de mesure étant construit de la façon suivante (fig. *a*). Sur l'armature inférieure circulaire A repose un anneau de polystyrène P de diamètre intérieur D et d'épaisseur *e*; sur cet anneau est fixé un anneau métallique A′ qui va constituer une partie de l'armature supérieure du condensateur. On prend une masse M de la poudre à étudier, M étant choisi de façon que le rapport $4\ M/\pi D^2 e$ soit égal à une densité *d* fixée *a priori* et qui restera la même pour toutes les expériences. A l'aide d'un piston et d'un cylindre non représentés, et par l'intermédiaire d'un disque circulaire A″, de diamètre pratiquement égal à D (frottement gras) et de même épaisseur que A′, on comprime la poudre de manière à lui faire occuper exactement le volume du cylindre de diamètre D et de hauteur *e*. Dans un tel condensateur, le diélectrique est soumis à un champ très sensiblement uniforme et a bien la densité *d* désirée.

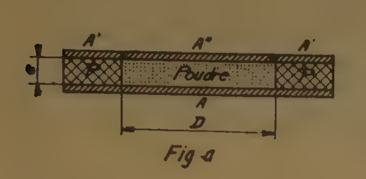


Fig a

Quel que soit le dispositif utilisé (pont de SCHERING entre 25 c/s et 300 kc/s, circuit résonnant entre 300 kc/s et 50 Mc/s), on a mesuré la capacité complexe $C'_1 - jC''_1$ du condensateur précédent et celle $C'_2 - jC''_2$ du condensateur obtenu en supprimant la poudre et en remplaçant A′ et A″ par un disque circulaire de même diamètre extérieur que A′ et de même épaisseur que A′ et A″. On en déduit :

$$\varepsilon' = 1 + \frac{C'_1 - C'_2}{\Gamma} \qquad \varepsilon'' = \frac{C''_1 - C''_2}{\Gamma}$$

où Γ est la capacité d'un condensateur plan (vide) de surface D. 2/4 et d'épaisseur *e*.

A 180 Mc/s, le circuit résonnant est constitué par une cavité coaxiale, représentée schématiquement fig. *b*. Pour les fréquences plus basses, C'_1, C'_2, C''_1 et C''_2 étaient déterminées à partir de condensateurs variables étalonnés et incorporés dans les dispositifs de mesure. Ici, on fait varier la longueur *l* pour relever une courbe de résonance et on calcule les quantités précédentes à partir des positions des maxima et des largeurs de telles courbes obtenues respectivement quand le condensateur décrit ci-dessus, contient, et ne contient pas, la poudre.

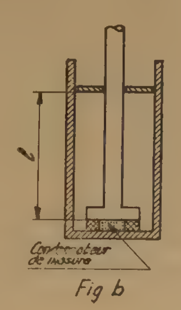


Fig b

Aux fréquences de 500 (λ = 60 cm) et 1.000 Mc/s (λ = 30 cm) environ, la poudre à mesurer occupe (fig. *c*) une certaine partie *e* d'une cavité coaxiale résonnante dont la longueur est variable. Pour éviter l'emploi d'une trop grande quantité de matière, on interpose entre la poudre et un fond de la cavité, un tube de polystyrène. En choisissant pour ce dernier une longueur convenable, on modifie la valeur du champ électrique appliqué à l'échantillon étudié et par suite l'amortissement apporté à la cavité. La densité désirée est obtenue en prenant une masse de poudre déterminée à l'avance et en lui faisant occuper, par pression, la longueur *e*. Pour éviter l'évaporation sur la face libre de l'échantillon, on lui applique une rondelle de mica de faible épaisseur (0,1 mm environ). La détermination de ε′ et ε″ nécessite le relevé des courbes de résonance de la cavité : 1°) avec le polystyrène, la poudre et le mica ; 2°) avec le polystyrène seul. Une mesure supplémentaire permet de tenir compte du mica. On ne donnera pas ici le détail des opérations et des calculs ; on signalera seulement que des mesures effectuées sur la même fréquence avec des épaisseurs différentes ou des longueurs de polystyrène différentes ont donné des valeurs de ε″ concordant à moins de 2 %.

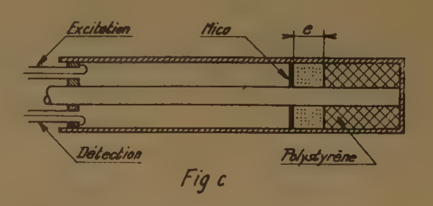


Fig c

A la fréquence de 3.000 Mc/s (λ = 10 cm), on utilise un dispositif analogue au précédent, avec suppression du tube de polystyrène ; la poudre occupe entièrement une extrémité de la cavité coaxiale.

Aux fréquences de 10.000 (λ = 3 cm) et 24.000 Mc/s (λ = 1,25 cm) environ, on mesure par la méthode des ondes stationnaires, l'impédance présentée par un tronçon de ligne rectangulaire de longueur *l* fermé à une extrémité, rempli par la poudre étudiée et parcouru par une onde TE 10. Des abaques permettent ensuite d'en déduire ε′ et ε″. Si λg désigne la longueur d'onde de phase pour l'onde TE 10 dans le diélectrique examiné, l'expérience a montré que pour réduire l'influence d'une variation d'humidité sur la face libre de l'échantillon, on avait

intérêt à prendre pour l un nombre entier de $\lambda g/2$. En fait, toutes les déterminations ont été faites en prenant successivement deux échantillons de longueurs respectives $\lambda g/2$ et λg ; les valeurs de ε'' ont concordé à moins de 2 %, et bien souvent avec une précision nettement plus grande. Pour déterminer *a priori* λg, on part d'une valeur de ε' extrapolée à partir des valeurs obtenues pour les fréquences inférieures. Après une première mesure, on obtient une valeur plus approchée de ε' et on recommence éventuellement la mesure avec une valeur améliorée pour l.

Facteurs communs d'absorption en radiofréquences de l'amidon, du maltose et du glucose décristallisés par fusion.

La grande similitude des courbes d'absorption que nous allons enregistrer fig. 5 pour ces trois corps, rend évident que leur absorption est due aux mêmes groupements polaires et il est naturel de songer aux deux oxhydryles libres ancrés en 2 et 3 et à l'alcool primaire de l'anneau du glucose pyranique. On n'enregistre aucune absorption anomale de l'amidon déshydraté entre le continu et 100 c/s, c'est-à-dire dans une région de fréquences où les grosses molécules d'amidon disperseraient si elles étaient libres. Et pour le glucose et le maltose vitrifiés et pulvérisés si leurs molécules étaient libres comme elles le seraient dans une solution, elles ne présenteraient qu'un temps de relaxation — alors que l'étalement de leurs courbes d'absorption en montre une succession — et un seul moment électrique permanent.

Ainsi à l'état amorphe et pulvérulent ce ne sont pas les molécules hydrocarbonées amidon ou sucres qui dispersent et absorbent en radiofréquences mais les mêmes groupements polaires libres le long des chaînes carbonées que forment ces molécules liées les unes aux autres.

Absorption du maltose.

Comme on peut le voir sur la figure 1 (courbe Mc) l'absorption du maltose cristallisé avec une molécule d'eau est très faible, mais il suffit de faire fondre le sucre dans des conditions identiques d'une expérience à l'autre, puis après écoulement dans du benzène froid, où il se solidifie, de le pulvériser, pour obtenir la courbe M_f, résultant d'une suite de trois courbes d'absorption qui se chevauchent et correspondent aux groupements polaires libres le long de la chaîne maltosique.

On doit aussitôt remarquer que ces trois courbes d'absorption observées impliquent trois temps de relaxation différents. Bien entendu on ne peut parler ici d'effet de relaxation de Debye (éq. III) avec la signification d'un frottement visqueux puisque les groupements polaires sont ancrés sur les glucoses pyraniques de la chaîne carbonée et non pas libres comme le seraient des molécules polaires en solution. Les différences de relaxation correspondent probablement à des différences dans la rigidité des liaisons des groupements polaires. Une telle différence se comprend pour l'alcool primaire ; celle entre les trois secondaires tient peut-être à la différence des effets de « voisinage » sur cette rigidité.

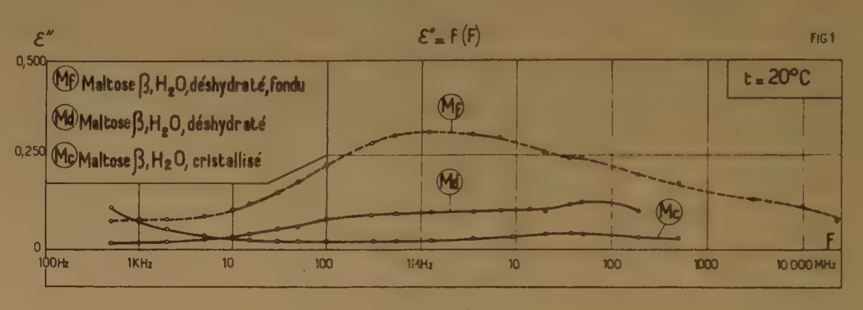


Fig. 1.

Quant à la différence entre les courbes M_c et M_f de la figure 1 elle s'explique en se représentant que, dans les plans réticulaires du cristal, entre les chaînes maltosiques parallèles les oxhydryles forment des ponts par liaison hydrogène. La fusion libère ces oxhydryles qui peuvent alors absorber et on a la courbe M_f. L'état amorphe après fusion, comme l'état cristallin avant fusion, sont confirmés par les spectres Debye-Sherrer.

D'autre part la courbe M_d de la figure 1, relative au maltose qui a perdu sa molécule d'eau de cristallisation à basse température, montre une absorption (et par suite une cristallinité) intermédiaire entre la très faible absorption du maltose cristallisé avec sa molécule d'eau et l'absorption relativement élevée du maltose vitrifié. Une simple déshydratation suffit donc à décristalliser fortement le sucre en libérant en partie les oxhydryles qui jointoient, dans les plans réticulaires, les chaînes maltosiques parallèles. Mais rien ne nous permet de préciser comment intervient l'eau dans ce jointoiement.

La figure 2 montre les effets de la benzoylation des groupements alcools du maltose (la fusion après la benzoylation assurait l'état vitreux). On voit que la benzoylation a pratiquement annulé l'absorption. Les groupements alcools libres sont devenus des

groupements esters et ceux-ci, bien que fortement polaires n'absorbent plus. L'interprétation la plus plausible est que ces volumineux dipôles bloqués entre les chaînes maltosiques sont stériquement empêchés de suivre les alternances du champ.

Absorption du glucose.

La courbe G_c de la figure 3 témoigne pour le glucose cristallisé avec une molécule d'eau d'une absorption presque nulle. Mais à la différence du maltose, la déshydratation à basse température (courbe G_d qui se confond avec G_c) n'a aucune influence sur l'état cristallin ; elle ne libère aucun des oxhydryles utilisés dans le joinfoiement des chaînes glucosiques parallèles. La courbe G_f de la figure 3 est relative au glucose vitrifié par fusion (suivant la même technique que pour le maltose). Le profil de la courbe est presque identique à celui de la courbe du maltose vitrifié, mais l'absorption est plus faible, tout se passant comme si la fusion laissait subsister entre les oxhydryles des chaînes glucosiques des interactions plus fortes que dans le cas du maltose.

Structure de l'amidon.

La courbe A_d de la figure 4 est la courbe d'absorption du réseau *amorphe* de l'amidon. La partie cristallisée de ce réseau a fait l'objet récemment ([2]), d'une importante étude à partir des données apportées par les spectres de diffraction de rayons X.

La benzoylation de l'amidon suivant la technique utilisée par W. S. Reich et A. F. Damansky ([3]) ne laisse subsister ici également qu'une très faible absorption (courbe A*b*, fig. 4).

La figure 5 permet la comparaison des courbes d'absorption de l'amidon, du maltose et du glucose. Alors que la courbe du glucose, plus basse que celle du maltose, rencontre seulement en un point celle de l'amidon, celle du maltose lui est superposable sur une grande partie de sa longueur. Il n'est pas douteux — et tel est aussi l'enseignement de l'action de l'amylase — que c'est bien avec des molécules de maltose que sont constituées les chaînes de l'amidon.

Les états de l'eau de sorption de l'amidon en fonction de l'hydratation.

Jusqu'ici nous avons envisagé l'amidon sec. Nous allons maintenant l'hydrater progressivement depuis 0,6 % jusqu'à 20,5 % de son poids sec et pour chaque taux d'hydratation, nous relèverons, sur un long intervalle de fréquences pouvant aller de 25 c/s à 24.000 Mc/s les courbes d'absorption correspondantes.

La figure 6 représente l'ensemble de ces courbes d'absorption. Nous nous contenterons d'en résumer les enseignements essentiels. Les courbes de gauche sont des courbes de conductivité. Elles viennent se raccorder aux branches gauches des dernières courbes d'absorption — en allant vers les basses fréquences — de l'amidon hydraté, d'autant plus haut que la conductivité est plus élevée. Il est remarquable qu'entre 0,6 et 15,5 % d'eau, c'est-à-dire pour une variation fort importante de l'hydratation, ces raccordements sont presque confluents comme si dans cet intervalle la variation de l'hydratation n'influençait que lentement la conductivité de l'amidon. Puis brusquement et pour un faible écart, de 15,5 à 17 %, la confluence cesse et la courbe de conductivité vient rejoindre plus haut la branche gauche de la troisième courbe d'absorption de l'amidon. Ainsi dès qu'est dépassé ce taux de 15,5 % l'état moléculaire de l'eau devient tel qu'un accroissement même très faible de l'hydratation augmente considérablement la conductivité de l'amidon, ce qui correspond évidemment à un changement dans le degré de liberté de l'eau.

On voit que la figure 6 permet de délimiter vers la droite un intervalle de fréquences correspondant à de l'absorption diélectrique proprement dite et vers la gauche une région de fréquences où se superposent l'absorption diélectrique et la semi-conductibilité ionique. Enfin plus à gauche encore, seule subsisterait la conductivité.

Dans la région d'absorption diélectrique proprement dite les maxima très amortis des trois courbes d'absorption de l'amidon sec (plus exactement à 0,6 % d'eau), qui se succèdent et se chevauchent s'élèvent avec l'hydratation. Il semble bien que ce soit surtout, ou peut-être seulement, le maximum d'une des trois courbes qui s'élève, entraînant les maxima des courbes voisines. Il est remarquable que les maxima correspondant à ces hydratations progressives restent superposables jusqu'à 15,5 %.

L'ensemble de ces données est conforme à cette représentation, qu'entre 0,6 et 15,5 % l'eau serait liée aux oxhydriles des groupements polaires libres accroissant la valeur des moments électriques permanents (μ) de ces groupements et par suite celle de la C.D. statique ε_0. Conformément à l'équation (II) la valeur de ε'' s'en trouve accrue. D'autre part on ne saurait être surpris de l'invariance de la relaxation (maxima superposables) puisque nous n'avons pas à faire ici à des dipôles libres, sensibles aux frottements visqueux (équ. III) comme dans la théorie de Debye, mais ancrés sur la chaîne carbonée.

Dans l'intervalle d'hydratation compris entre 12,7 et 15,5 % on note un brusque accroissement du

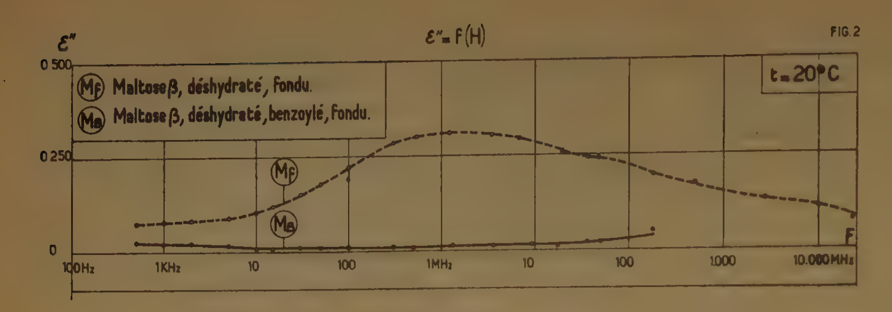


Fig. 2.

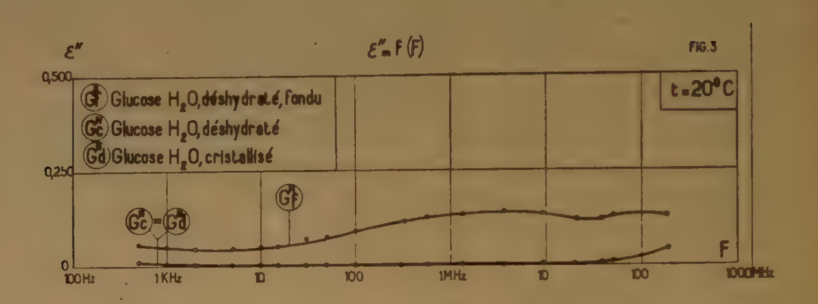


Fig. 3.

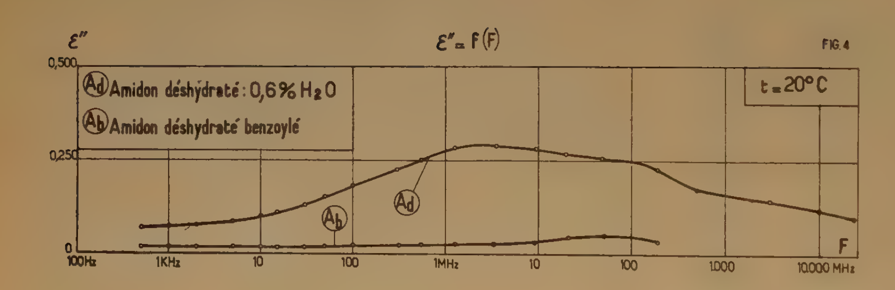


Fig. 4.

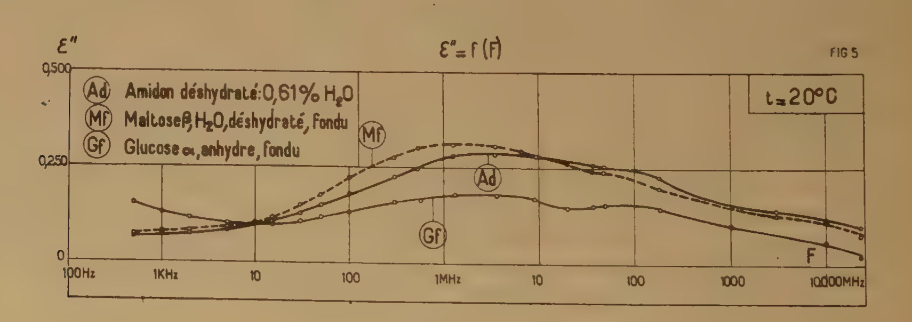


Fig. 5.

maximum d'absorption. Il n'y correspond cependant aucune variation importante de la conductivité de l'amidon, ni aucun déplacement de la position du principal maximum d'absorption. Nous avons fait l'hypothèse que cette variation était imputable à un brusque élargissement par l'eau de la maille du réseau amorphe de l'amidon et à la disparition d'un relatif empêchement stérique de rotation des groupements lière, mais d'une eau qui n'est plus chimiquement liée et possède une certaine mobilité.

Ainsi jusqu'à 15-16 % tout se passe comme si l'eau n'avait pas d'absorption propre, accroissant seulement l'absorption de certains groupements polaires libres le long de la chaîne carbonée par l'élévation de leur moment permanent. C'est une eau « liée » sans indépendance ni mobilité. Puis brusquement

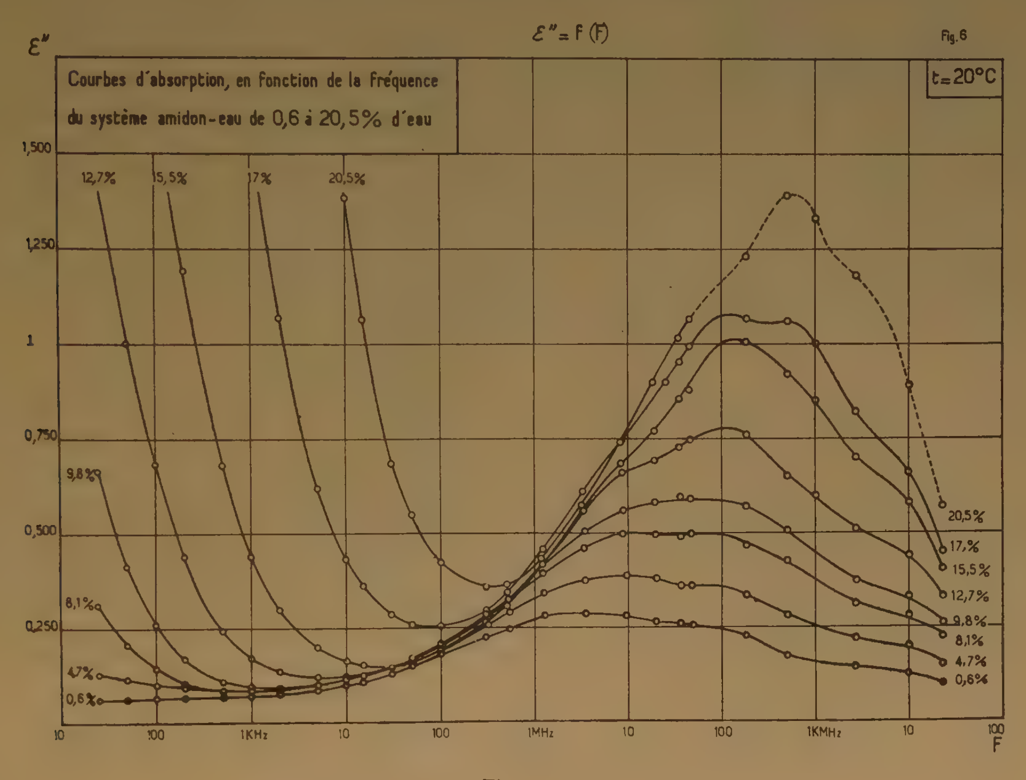


Fig. 6

polaires hydratés. Cette hypothèse est à rapprocher des observations faites sur le gonflement du grain d'amidon par N. N. Helman, T. F. Epesch et E. K. Melvin ([4]).

C'est brusquement dès qu'on a franchi le taux de 15,5 % que l'allure générale du processus change. Un nouveau maximum apparaît — déjà très net à 17 % — qui cette fois n'est plus superposable aux maxima précédemment enregistrés. Et, quand nous passons de 17 % à 20,5 % ce nouveau maximum est devenu pointu et très nettement un deuxième maximum lui fait suite, qui montera et se déplacera très vite quand on aura dépassé 21 %. Ainsi, sitôt franchi le taux de 15,5 % d'eau deux nouvelles sortes de dipôles apparaissent. Ces dipôles ne peuvent être que des dipôles d'eau, d'une eau dans des états différents (*p.i.s* et τ différents) de l'eau qui nous est familière.

— au-dessus de 15-16 % — l'eau disperse et absorbe pour son propre compte, elle devient mobile, avec des τ soixante fois et cinq fois plus grands environ que celui de l'eau qui nous est familière.

Il est très important de noter que ces résultats sont en excellent accord avec ceux fournis par les isothermes de sorption relevés par M. Guilbot pour la même suite de taux d'hydratation et qu'il publiera par ailleurs. Les discontinuités de la tension de vapeur apparaissent pour les mêmes taux d'hydratation pour lesquels nous observons des discontinuités d'absorption en radiofréquences. Ajoutons que les isothermes de sorption indiquent une grande différence de la sensibilité à la température de la tension de vapeur d'eau, au-dessous de 15-16 % où cette sensibilité est petite, et au-dessus de 15-16 % où elle est grande. Ces recoupements nous donnent

une grande confiance dans la méthode qui (comme toutes les méthodes spectrales) comporte une part importante d'hypothèses.

En résumé, au-dessous de ce taux de 15-16 % l'eau est chimiquement liée — sans doute par liaison hydrogène — aux groupements polaires de l'anneau du résidu glucose et principalement à un groupement alcool libre. Elle se trouve en quelque sorte sur une voie de garage. C'est au-dessus de ce taux que son indépendance et sa mobilité rapidement accrues par l'élévation de température rendent possible son engagement dans des processus d'hydrolyse et c'est avec la chaleur et les matériaux libérés par celle-ci que pourront s'édifier les synthèses. Nous comprenons alors pourquoi au-dessus de 17-18 % d'eau le blé « chauffe » dans les silos et la cale des navires et pourquoi dans la terre le grain peut germer.

(Institut de Biologie Physico-Chimique
et Laboratoire National de Radio-Electricité.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) Debye. — *Polare Molekeln.*
(2) D. R Kreger. — *Biochim et Biophys. Acta* (1951), **6**, 406.
(3) W. S. Reich et A. F. Damansky. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1937), **19**, 158.
(4) N. N. Helman, T. F. Boesch et E. H. Melvin. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 348.

DISCUSSION

M. Bernal :

Je voudrais signaler l'intérêt que comportent les mesures de constante diélectrique à différentes fréquences pour déterminer l'état physique de l'eau attaché plus ou moins solidement sur les particules ou gros ion. Je dois ici attirer l'attention sur les observations de M. Perutz sur les différents états d'hydratation des cristaux d'hémoglobine. En examinant ces cristaux dans des solutions de teneur de sels variable, il s'est rendu compte que la concentration de sels dans l'eau intracristalline était toujours moindre que celle de la solution ambiante. C'est seulement en postulant une couche monomoléculaire qui recouvre les molécules de protéine que l'on a trouvé des valeurs comparables. On pourrait donc penser à l'existence de deux sortes d'eau adsorbée sur les colloïdes, différenciés du fait de pouvoir ou de ne pas pouvoir admettre les ions simples. Mais une difficulté capitale persiste. Les mesures de rayons X montrent qu'on a affaire à des phases cristallines distinctes, caractérisées par l'existence d'un nombre intégral de couches d'eau. Donc les molécules de cette eau sont dans des positions déterminées : c'est de la glace. Néanmoins, une partie de cette eau, ou glace, admet la présence des ions et même leur diffusion assez rapide. Il serait bien intéressant d'examiner les constantes diélectriques de l'eau dans ces conditions.

Je voudrais également attirer l'attention sur un sujet qui se trouve dans ma communication, mais auquel je n'ai pas fait allusion ce matin : la façon par laquelle l'eau peut quitter les cristaux. Je tiens à postuler une nouvelle sorte de déshydratation que j'appelle pseudozéolitique. Elle est caractérisée par un changement de réseau cristallin déterminable aux rayons X, mais sans perte de l'unité cristalline, donc pleinement réversible pour un cristal unique. On a trouvé plusieurs exemples de ce phénomène dans les silicates de calcium hydratés que j'étudie actuellement. Le cas du glucose que M. Girard vient d'exposer est en apparence analogue et ce serait bien intéressant de l'étudier sur des cristaux uniques.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France............... 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique*. Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes .... 1.000 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné.... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné.... 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calculs des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs

Colloques internationaux :
II. Hauts polymères .... 400 frs
III. Spectres moléculaires .... 750 frs
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire .... 700 frs
VI. Anti-vitamines .... 800 frs

VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
IX.	Relations entre phénomènes solaires et géophysiques	1.800 frs
X.	Réactions dans l'état solide	1.100 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXVIII.	Morphogenèse	3.000 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs

Les colloques I-IV-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII-XXIII-XXIV-XXVII-XXXI sont épuisés

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.

45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95

C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 2628 - 9-1953.
Dépôt légal 3e trimestre 1953. — N° 5426

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V^{e}

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A..............................*le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....